

# Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 543.62

ГРНТИ 31.15.35, 31.19.03, 31.17.29

Инв. №

<b>УТВЕРЖДЕНО:</b>
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации Заместитель проректора по науке  _____/Иванов А.О. М.П.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 3 этапа Государственного контракта  
№ П1361 от 02 сентября 2009 г. и Дополнению от 29 октября 2009 г. № 1/П1361,  
Дополнению от 05 апреля 2010 г. № 2/П1361, Дополнению от 28 июля 2010 г. № 3,  
Дополнению от 05 марта 2011 г. № 4

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.
Проект: Кремнийорганические материалы для разделения и концентрирования ионов тяжелых металлов
Руководитель проекта: _____/Лакиза Наталья Владимировна/ (подпись)

Екатеринбург  
2011 г.

**СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ  
по Государственному контракту П1361 от 02 сентября 2009 на выполнение  
поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд**

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат химических наук, без ученого звания \_\_\_\_\_ Лакиза Н. В.  
подпись, дата

Исполнители темы:

кандидат химических наук, без ученого звания \_\_\_\_\_ Пестов А. В.  
подпись, дата

## РЕФЕРАТ

Отчет 74 с., 1 ч., 18 рис., 3 табл., 58 источн., 0 прил.

Тяжелые металлы, сорбционное извлечение, сорбционное концентрирование, функционализированные полисилоксаны, селективность

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 3 этапу Государственного контракта № П1361 «Кремнийорганические материалы для разделения и концентрирования ионов тяжелых металлов» (шифр «НК-185П») от 02 сентября 2009 по направлению «Неорганическая и координационная химия. Аналитическая химия неорганических соединений» в рамках мероприятия 1.3.1 «Проведение научных исследований молодыми учеными – кандидатами наук», мероприятия 1.3 «Проведение научных исследований молодыми учеными – кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах», направления 1 «Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий» федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Цель работы – Физико-химическое исследование свойств кремнийорганических материалов и разработка сорбционно-спектроскопических методик определения тяжелых металлов с их помощью. Целью III этапа исследований является разработка рекомендаций по использованию результатов комплексного исследования физико-химических свойств функционализированных полисилоксанов для сорбционно-спектроскопического определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

Методы, использованные при выполнении отдельных видов работ (этапов) по Государственному контракту: 1) Метод прямой потенциометрии; 2) метод атомно-эмиссионной спектроскопии; 3) метод низкотемпературной адсорбции – десорбции азота.

Инструментарий, использованный при выполнении отдельных видов работ (этапов) по Государственному контракту: 1) Научная библиотека ГОУ УрГУ; 2) электронные научные библиотеки; 3) поисковые ресурсы Интернета; 4) Компьютеры уровня не ниже Intel Pentium IV, оснащенные выходом в Интернет (сеть ГОУ УрГУ), с лицензионным программным обеспечением; 5) автоматический газоадсорбционный анализатора Tristar II

3020; 6) спектрометр атомно-абсорбционный Solaar 6M; 7) Весы электронные ALC-210d4; 8) анализатор жидкости лабораторный рН-метр / иономер Анион 4100; 9) ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления».

Для сорбционных материалов на основе функционализированных полисилоксанов установлены такие параметры как удельная площадь поверхности и размер пор. Проведенное комплексное исследование позволило выбрать оптимальные условия взаимодействия ионов металлов (меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II) и свинца (II)) с функциональными группами синтезированных хелатообразующих сорбентов. На основании результатов проведенных исследований определены оптимальные области использования сорбентов для концентрирования и выделения отдельных ионов переходных металлов, а также условия группового концентрирования сходных по свойствам ионов. На основании обобщения полученных на предыдущих этапах работы результатов разработаны рекомендации по сорбционно-спектроскопическому определению следовых количеств ионов переходных металлов в объектах окружающей среды и производственных объектах. Разработанные сорбционно-спектроскопические методики апробированы на модельных растворах с использованием сорбентов, обладающих наилучшими физико-химическими характеристиками.

Результаты работы опубликованы в ведущем отечественном научном журнале, рекомендованном ВАК, а также изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук.

Полученные в работе количественные характеристики сорбционных процессов взаимодействия ионов переходных металлов с функциональными группами кремнийорганических сорбентов носят справочный характер и использованы при чтении курсов лекций по таким разделам аналитической химии, как «Комплексные соединения в аналитической химии», «Методы разделения и концентрирования». Результаты исследований внедрены в учебный процесс.

СОДЕРЖАНИЕ	
СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ .....	2
РЕФЕРАТ .....	3
СОДЕРЖАНИЕ.....	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	7
ВВЕДЕНИЕ .....	8
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	11
1 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах .....	11
2 Аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований.....	15
2.1 Методики выполнения экспериментальных исследований .....	15
2.1.1 Подготовка материалов для исследований .....	15
2.1.1.1 Характеристика используемых растворов .....	15
2.1.1.2 Методики стандартизации растворов.....	17
2.1.2 Экспериментальные методы исследования .....	19
2.1.2.1 Методика атомно-абсорбционного определения малых содержаний ионов металлов с пламенной атомизацией .....	19
2.1.2.2 Методика исследования влияния времени контакта фаз на сорбционные характеристики (аммиачно-ацетатный буферный раствор).....	20
2.1.2.3 Методика исследования влияния времени контакта фаз на сорбционные характеристики (аммиачный буферный раствор) .....	20
2.1.2.4 Методика изучения сорбции в динамических условиях .....	21
2.1.3 Применяемая аппаратура.....	21
2.1.4 Математическая обработка.....	21
2.2 Испытание кремнийорганических материалов в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов.....	22
2.3 Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и теоретических (экспериментальных) исследований. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно- техническим уровнем .....	37

2.4	Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической методики определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды .....	39
3	Отчет по обобщению и оценке результатов исследований .....	42
3.1	Алгоритм, позволяющий увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования новых явлений, механизмов или закономерностей .....	42
3.2	Рекомендации по возможности использования результатов ПНИР .....	48
4	Публикации результатов НИР .....	49
4.1	Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию .....	49
4.2	Копии статей, опубликованных в журнале ВАК или зарубежном журнале с обязательной ссылкой на проведение ПНИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.....	50
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	66
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	69

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие обозначения и сокращения:

ААС	Атомно-абсорбционная спектроскопия;
АГМ-9	торговое название $\gamma$ -АПТЭС;
АПС	аминированный полисилоксан;
АЭС	атомно-эмиссионная спектроскопия;
ИСП	индуктивно-связанная плазма;
КАПС	карбоксиэтилированный аминопропилполисилоксан;
$\gamma$ -АПТЭС	$\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан;
ЭДТА	динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты;
$\alpha$ , ммоль/г	сорбируемость;
$C_n$ , мг/дм <sup>3</sup>	начальная концентрация иона в водной фазе;
$C_k$ , мг/дм <sup>3</sup>	равновесная (конечная) концентрация иона в водной фазе;
$D$ , см <sup>3</sup> /г	коэффициент распределения;
$DS^*$	степень замещения;
$g$ , г;	масса;
$M$ , г/моль	молярная масса;
$R$ , %	степень извлечения;
$t$ , мин или ч	время;
$t^\circ$ , °C	температура;
$V$ , дм <sup>3</sup>	объем раствора;
$\beta_{M_1/M_2}$	коэффициент селективности.

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач аналитической химии является разработка методов определения химического состава вещества и его структуры (строения). Определение тяжелых металлов в природных и промышленных объектах является одной из актуальных проблем аналитической химии, поскольку известно, что превышение предельно допустимых концентраций различных микроэлементов, в частности ионов тяжелых металлов, в окружающей среде, питьевой воде и продуктах питания способно вызвать у людей заболевания различной степени тяжести. Однако во многих объектах окружающей среды они находятся в концентрации ниже, чем пределы обнаружения аналитического метода, что не позволяет использовать наиболее распространенные прямые методы такие, как атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для их определения. Кроме того, при выборе метода анализа нередко большую роль, особенно при проведении серийных и массовых анализов, играет и стоимость химического анализа, куда входит, например, стоимость используемой аппаратуры. Аппаратура методов ААС и АЭС-ИСП дорога и не может быть приобретена предприятиями малого и среднего бизнеса и экологическим службами малых городов.

Наиболее перспективными, экспрессными, эффективными и чаще всего используемыми методами для определения следов элементов являются сорбционные методы концентрирования с использованием хелатных сорбентов [1], химические свойства которых определяются природой соединений (групп), привитых на поверхности носителя.

Для группового выделения микроколичеств ионов тяжелых металлов широко используют сорбенты, модифицированные группами иминодиуксусной кислоты [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Они характеризуются достаточно широкой областью рН сорбции, высокой емкостью и хорошими кинетическими свойствами. Однако с их помощью весьма затруднительно выделить индивидуальные ионы переходных металлов, в частности ионы меди (II). Замена аминодиуксусных групп на аминодипропионатные должна привести к образованию шестичленных хелатных циклов вместо пятичленных. При некотором проигрыше в устойчивости образующихся хелатных циклов должен проявиться выигрыш в селективности. Действительно, большей дифференцирующей способностью к близким по свойствам ионам металлов и высокой избирательностью к ионам меди (II) обладают N-замещенные  $\beta$ -аминопропионовые кислоты, позволяющие определять ионы меди (II) в присутствии 1000-кратных количеств кобальта, никеля и других двухзарядных ионов



тяжелых металлов [8, 9, 10]. Литературных данных по хелатным или гибридным сорбентам, содержащим иминодипропионатные группировки, нами не обнаружено.

Особый интерес среди комплексообразующих ионообменников представляют сорбенты на основе соединений кремния, обладающие химической стойкостью, механической прочностью, термостабильностью и высокой скоростью массообмена. Матрицы на основе соединений кремния очень удобны в сорбционно-спектроскопических методах анализа вследствие того, что вносят минимальный вклад в конечный аналитический сигнал, а процесс пробоподготовки достаточно прост [11, 12, 13]. Химически модифицированные полисилоксаны являются новой разновидностью кремнийсодержащих сорбентов. От традиционных химически модифицированных кремнеземов они отличаются более высокой обменной емкостью. Так, сорбционная обменная емкость по ионам  $H^+$  в 3 раза больше для сополимера тетраэтоксисилана с  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом, чем для модифицированного силикагеля (3.05 и 1.05 ммоль/г соответственно) [14]. Кроме того, метод синтеза модифицированных полисилоксанов – «золь-гель» метод – позволяет модифицировать матрицу сорбента с целью улучшения ее термостойкости, химической устойчивости и изменения общей структуры матрицы. Такими модификаторами для полисилоксанов могут быть оксиды алюминия, циркония или титана [15].

Сведений по использованию полисилоксанов для разделения и концентрирования ионов металлов много меньше, по сравнению с модифицированными кремнеземами. В основном это работы зарубежных авторов, например [16, 17, 18, 19, 20], в которых представлены данные по изучению сорбционных возможностей кремнийорганических сорбентов без каких-либо рекомендаций методов, используемых для последующего определения извлеченных компонентов. В России подобные работы получили развитие только в последнее время в Институте органического синтеза УрО РАН [15, 21] и Уральском государственном университете им. А.М. Горького [22, 23, 24]. Для некоторых сорбентов на основе полисилоксанов в настоящее время методики синтеза отработаны. Однако введение новых функциональных групп при химическом модифицировании полисилоксанов во время протекания «золь-гель» процесса всегда является новой научной задачей.

К настоящему времени участниками данного проекта установлены условия извлечения ионов  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Zn(II)$  полисилоксанами, модифицированными как в плане введения комплексообразующих функциональных групп, так и с модифицированием матрицы оксидами алюминия, циркония и титана [22–24]. Такие

полисилоксаны могут быть использованы в препаративной и аналитической хроматографии, а также в технологии очистки сточных вод. На основании этих исследований можно выбрать сорбенты как для селективного извлечения меди(II) в присутствии других ионов переходных металлов, так и для группового концентрирования ионов 3-d переходных металлов.

Таким образом, синтез и исследование свойств новых хелатных гибридных органо-неорганических кремнийсодержащих сорбентов для целей разделения и концентрирования ионов переходных металлов является актуальной задачей как координационной химии, так и аналитической химии неорганических соединений.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах

Целью научно-исследовательской работы является физико-химическое исследование свойств кремнийорганических материалов и разработка сорбционно-спектроскопических методик определения тяжелых металлов с их помощью.

Существует два основных способа синтеза гибридных кремнийсодержащих сорбентов. Один из них – химическое модифицирование исходных оксидных носителей органическими и кремнийорганическими соединениями. Сорбенты, получаемые таким способом, называются химически модифицированными кремнеземами.

Второй основной способ синтеза гибридных кремнийсодержащих сорбентов – «золь-гель» метод, который в настоящее время получает все большее распространение. Метод заключается во взаимодействии золь одного компонента с другим компонентом, в результате чего образуется гель, после переработки которого и получается желаемый субстрат. Кремнийсодержащие сорбенты, полученные по данному методу, называют модифицированными или функционализированными полисилоксанами.

Принципиальное отличие модифицированных кремнезёмов и модифицированных полисилоксанов заключается в следующем. Первый способ синтеза кремнийсодержащих сорбентов позволяет получать соединения, все функциональные группы которых находятся на поверхности носителя; второй – с наибольшим содержанием функциональных групп на единицу массы сорбента, что позволяет добиться более высокой обменной емкости. Кроме того, метод синтеза функционализированных полисилоксанов – «золь-гель» метод позволяет также модифицировать матрицу сорбента с целью изменения ее общей структуры, повышения термостойкости и химической устойчивости. Модификаторами для полисилоксанов могут быть оксиды алюминия, циркония или титана.

Сведений по использованию полисилоксанов в различных областях науки и технологии много меньше, по сравнению с модифицированными кремнеземами. В основном это работы зарубежных авторов, в которых представлены данные по изучению сорбционных возможностей кремнийорганических сорбентов без каких-либо рекомендаций методов, используемых для последующего определения извлеченных компонентов. В России подобные работы по синтезу полисилоксанов получили развитие только в последнее время в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН. На кафедре аналитической химии Уральского

государственного университета им. А.М. Горького активно ведутся работы, посвященные изучению сорбционных возможностей функционализированных полисилоксанов по отношению к ионам переходных металлов.

В результате проведения экспериментальных исследований научно-исследовательской работы по I этапу «золь-гель» методом были синтезированы функционализированные полисилоксаны: аминопропилполисилоксан и дикарбоксиэтилированные аминопропилполисилоксан. Аминопропилполисилоксан синтезирован 2 способами. Согласно первому способу аминированный полисилоксан (АПС–1) был получен реакцией сополиконденсации тетраэтоксисилана и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана в присутствии хлороводородной кислоты как катализатора. Согласно второму способу аминопропилполисилоксан АПС–2 был синтезирован в 2 стадии. На первой стадии осуществлен гидролиз тетраэтоксисилана в присутствии хлороводородной кислоты. Полученный продукт – полисилоксан – модифицировали  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом. Дикарбоксилированные аминопропилполисилоксаны КЭАПС–1 и КЭАПС–2 были получены обработкой акриловой кислотой аминопропилполисилоксанов АПС–1 и АПС–2 соответственно.

Можно предположить, что функциональные группы у АПС–2 и КЭАПС–2 находятся на поверхности, а у АПС–1 и КЭАПС–1 распределены по всему объему матрицы.

Полученные сорбционные материалы были аттестованы методами элементного анализа и ИК спектроскопии.

Результаты элементного анализа ( $n_{C/N}$ ) показали, что количество атомов углерода на моль атома азота близко к трем. Это свидетельствует о том, что во всех образцах отсутствуют негидролизовавшиеся этокси-группы. Уменьшение количества атомов углерода при увеличении количества атомов водорода свидетельствует о гигроскопичности продукта. Особенно важным показателем является содержание азота. Наибольшая степень покрытия поверхности носителя реализуется по второму способу синтеза аминопропилполисилоксана, количество аминогрупп для которого составляет 3.37 ммоль/г.

Дикарбоксиэтилированные полисилоксаны характеризуются довольно высокой, степенью  $\beta$ -карбоксиэтилирования ( $DS > 1.77$ ), хотя и не максимальной. Теоретическое значение  $DS$  для дикарбоксиэтилированных аминопропилполисилоксанов равно 2. Очевидно, КЭАПС–1 и КЭАПС–2 содержат некоторое количество аминопропионатных групп, которые не подверглись дальнейшему превращению. Полисилоксан КЭАПС–2

характеризуется не только более высоким значением степени замещения  $DS$ , но и высоким удельным содержанием карбоксильных групп ( $\nu_{COOH}$ , ммоль/г) по сравнению с КЭАПС–1. Полисилоксан КЭАПС–2 обладает лучшими сорбционными характеристиками.

В ИК спектрах всех исследуемых полисилоксанов имеются полосы поглощения, характерные для колебаний связей в кремнийорганических соединениях в области 1085–1023  $cm^{-1}$  ( $\nu_{Si-O}$ ). На ИК-спектрах КЭАПС–1 и КЭАПС–2 присутствуют также полосы поглощения карбоксильной групп. Валентное колебание карбоксил-иона  $-C(O)O^-$  характеризуется интенсивной полосой при 1633  $cm^{-1}$ . В интервале 3300–2500  $cm^{-1}$  присутствует широкая полоса валентных колебаний  $-OH$  карбоновых кислот.

В ходе выполнения II этапа НИР проведено комплексное изучение физико-химических свойств функционализированных полисилоксанов.

Определены оптимальные условия сорбции ионов меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия и свинца на исследуемых объектах. Наибольшее значение суммарной сорбируемости ионов металлов наблюдается из аммиачного буферного раствора, затем следует аммиачно-ацетатный и ацетатный. При использовании всех исследуемых буферных систем определены оптимальные интервалы pH сорбции ионов тяжелых металлов. Установлено, что оптимальная область pH сорбции ионов тяжелых металлов из аммиачного буферного раствора смещена в более щелочную область по сравнению с аммиачно-ацетатным буферным раствором, а в ацетатном буферном растворе – в более кислую, что согласуется с литературными данными. В аммиачно-ацетатном буферном растворе для всех исследуемых полисилоксанов наблюдается широкий диапазон кислотности, соответствующий максимальному извлечению ионов тяжелых металлов. Ни способ синтеза, ни дальнейшее карбоксиэтилирование аминированных полисилоксанов не оказывают значительное влияние на оптимальное значение кислотности сорбции ионов металлов. Кинетические свойства сорбентов изучены при совместном присутствии ионов тяжелых металлов. При периодическом перемешивании равновесие устанавливается намного дольше (48 ч), чем при постоянном (30 мин). Интегральные кинетические кривые были обработаны по уравнениям диффузионной и химической кинетики. Установлено, что сорбция идет в смешаннодиффузионном режиме, стадия химического взаимодействия вносит вклад в общую скорость процесса. Впервые построены изотермы сорбции ионов тяжелых металлов при их совместном присутствии из всех исследуемых буферных систем. Полученные зависимости обработаны по уравнениям Фрейнлиха и Ленгмюра. Ряды сродства ионов тяжелых металлов к поверхности полисилоксана выглядят

следующим образом:  $Pb(II) \approx Cu(II) > Mn(II) > Cd(II) > Zn(II) \gg Ni(II) = Co(II)$  (аммиачный буферный раствор);  $Co(II) > Ni(II) > Zn(II) > Mn(II) > Pb(II) \approx Cu(II) \gg Cd(II)$  (аммиачно-ацетатный буферный раствор);  $Cu(II) > Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) > Mn(II) \gg Ni(II) \gg Co(II)$  (ацетатный буферный раствор).

После однократной и тем более после двукратной регенерации происходит существенное снижение емкости сорбента по всем исследуемым металлам, что, вероятно, связано с вымыванием функциональных групп в процессе десорбции. Это обстоятельство ограничивает возможность многократного использования химически модифицированных полисилоксанов.

Изучена термическая устойчивость полисилоксанов с использованием прибора синхронного термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектроскопическим детектором. На термогравиметрических кривых функционализированных полисилоксанов можно выделить 3 участка. Первый эндотермический пик в интервале температур 50–220 °С характеризует потерю физически сорбированной воды и спирта из пор системы. Пик в интервале 220–415 °С соответствует дальнейшей потере массы от первоначальной из-за дегидроксилирования поверхностных ОН-групп. Широкий пик в интервале температур 350–500 °С обусловлен разрушением органических функциональных групп, связанных с атомами кремния, с образованием таких газообразных продуктов разложения материала, как  $NH_3$ ,  $CO_2$  и  $CH_2O$ . Также в указанном интервале температур происходит дальнейшее дегидроксилирование оставшихся гидроксильных групп.

Исследовано взаимодействие ионов меди (II) с функциональными группами сорбентов методами ИК-Фурье спектроскопии. На спектрах полисилоксана, содержащего медь, в отличие от спектра карбоксиэтилированного полисилоксана в Н-форме отчетливо проявляется полоса ассиметричных валентных колебаний карбоксил-иона ( $1625\text{ см}^{-1}$ ), очевидно, характеризующая колебания связи Cu–O.

Селективные свойства сорбентов оценены с помощью коэффициентов селективности  $\beta_{M_1/M_2}$ , на основании которых составлены ряды селективности. Исследуемые в работе полисилоксаны можно использовать для группового извлечения ионов металлов в статических условиях. Порядок коэффициентов распределения ионов металлов между двумя фазами свидетельствует о том, что разделение ионов металлов возможно при использовании динамического варианта концентрирования.

## 2 Аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований

Целью III этапа исследований является разработка рекомендаций по использовании результатов комплексного исследования физико-химических свойств функционализированных полисилоксанов для сорбционно-спектроскопического определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

Для достижения поставленной цели были проведены следующие экспериментальные исследования:

- 1) испытание кремнийорганических материалов в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов;
- 2) сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и теоретических (экспериментальных) исследований, а также оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем;
- 3) разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической методики определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

### 2.1 Методики выполнения экспериментальных исследований

#### 2.1.1 Подготовка материалов для исследований

##### 2.1.1.1 Характеристика используемых растворов

Вспомогательные реактивы, растворы и смеси, применяемые при исследовании в настоящей НИР, готовили из реактивов квалификации «ч.д.а.», «х.ч.» по методикам, изложенным в работах [25, 26, 27, 28, 29].

1. 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствор нитрата меди (II) готовили из  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  квалификации «ч.д.а.». Навеску массой 12.0801 г растворили в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500.0 см<sup>3</sup>. Стандартизацию раствора проводили комплексометрически с визуальной индикацией конечной точки титрования по методике, изложенной в разделе 1.1.2.2. Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей стандартного раствора.
2. 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствор нитрата никеля (II) готовили из  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х.ч.». Навеску массой 14.5395 г растворили в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500.0 см<sup>3</sup>. Стандартизацию раствора проводили

- комплексометрически с визуальной индикацией конечной точки титрования по методике, изложенной в разделе 1.1.2.2. Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей стандартного раствора.
3. 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствор нитрата кобальта (II) готовили из Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.». Навеску массой 14.5518 г растворили в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500.0 см<sup>3</sup>. Стандартизацию раствора проводили комплексометрически с визуальной индикацией конечной точки титрования по методике, изложенной в разделе 1.1.2.2. Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей стандартного раствора.
  4. 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствор нитрата цинка (II) готовили из Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O квалификации «ч.д.а.». Навеску массой 14.3745 г растворили в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500.0 см<sup>3</sup>. Стандартизацию раствора проводили комплексометрически с визуальной индикацией конечной точки титрования по методике, изложенной в разделе 1.1.2.2. Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей стандартного раствора.
  5. 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствор нитрата кадмия (II) готовили из Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O квалификации «ч.д.а.». Навеску массой 15.4241 г растворили в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500.0 см<sup>3</sup>. Стандартизацию раствора проводили комплексометрически с визуальной индикацией конечной точки титрования по методике, изложенной в разделе 1.1.2.2. Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей стандартного раствора.
  6. 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствор нитрата свинца (II) готовили из Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> квалификации «х.ч.». Навеску массой 16.5600 г растворили в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500.0 см<sup>3</sup>. Стандартизацию раствора проводили комплексометрически с визуальной индикацией конечной точки титрования по методике, изложенной в разделе 1.1.2.2. Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей стандартного раствора.
  7. 0.0500 моль/дм<sup>3</sup> раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) готовили из стандарт-титра. Стандартизацию раствора проводили по цинку с индикатором эриохромчерным Т по методике, изложенной в разделе 1.1.2.2.
  8. 0.0500 моль/дм<sup>3</sup> раствор хлорида цинка готовили растворением взвешенной на аналитических весах гранулы цинка («х.ч.») массой 0.3–0.4 г в 10 см<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты (1:1) в мерной колбе вместимостью 100.0 см<sup>3</sup> с последующим доведением объема раствора до метки дистиллированной водой.



Точную концентрацию раствора хлорида цинка  $C$  (моль/дм<sup>3</sup>) рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{g_{\text{Zn}} \cdot 1000}{V \cdot M_{\text{Zn}}},$$

где  $g_{\text{Zn}}$  – масса гранулы цинка, г;  $V$  – объем приготовленного раствора, 100.0 см<sup>3</sup>;  $M_{\text{Zn}}$  – молярная масса цинка, 65.38 г/моль; 1000 – коэффициент перевода см<sup>3</sup> в дм<sup>3</sup>.

9. Раствор хлороводородной кислоты (1:1) готовили смешением равных частей концентрированной хлороводородной кислоты квалификации «ос.ч.» и дистиллированной воды.
10. Насыщенный раствор мурексида готовили растворением сухого индикатора квалификации «ч.д.а.» в небольшом количестве дистиллированной воды.
11. 1 моль/дм<sup>3</sup> раствор хлорида аммония готовили из NH<sub>4</sub>Cl квалификации «ос.ч.». Навеску массой 5.3 г растворили в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.
12. Растворы аммиака (1:1) и (1:5) готовили смешением одной части концентрированного раствора NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O квалификации «ч.д.а.» и соответствующих частей дистиллированной воды.
13. Аммиачный буферный раствор (рН = 9–10) готовили смешением 10 см<sup>3</sup> концентрированного аммиака и раствора, в котором предварительно растворили 20 г хлорида аммония, с последующим доведением объема раствора до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой.
14. Ацетатный буферный раствор (рН = 5.0) готовили смешением 10 см<sup>3</sup> концентрированного раствора уксусной кислоты и раствора, в котором предварительно растворили 500 г ацетата натрия, с последующим доведением объема раствора до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой.
15. 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствор хлороводородной кислоты готовили из стандарт-титра.

#### 2.1.1.2 Методики стандартизации растворов

Методика стандартизации раствора соли меди (II). В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> поместили 5.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора нитрата меди (II), добавили 10 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлорида аммония и нейтрализовали раствором аммиака (1:5) до значения рН = 8. Раствор разбавили дистиллированной водой, добавили 8 капель насыщенного раствора мурексида и титровали 0.0500 моль/дм<sup>3</sup> раствором ЭДТА до перехода окраски системы из желтой в

фиолетовую [30]. Титрование проводили в трех параллелях. По результатам титрования рассчитывали точную концентрацию раствора нитрата меди (II).

Методика стандартизации раствора соли никеля (II). В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> поместили 5.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора нитрата никеля (II), разбавили дистиллированной водой, добавили 10 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора (pH = 9–10), 2–3 см<sup>3</sup> насыщенного раствора мурексида и титровали 0.0500 моль/дм<sup>3</sup> раствором ЭДТА до перехода окраски системы из желтой в фиолетовую [30]. Титрование проводили в трех параллелях. По результатам титрования рассчитывали точную концентрацию раствора нитрата никеля (II).

Методика стандартизации раствора соли кобальта (II). В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> поместили 5.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора нитрата кобальта (II), нейтрализовали раствором аммиака до pH = 6, разбавили дистиллированной водой, добавили несколько капель насыщенного раствора мурексида и титровали 0.0500 моль/дм<sup>3</sup> раствором ЭДТА до перехода окраски системы из желтой в фиолетовую [30]. Титрование проводили в трех параллелях. По результатам титрования рассчитывали точную концентрацию раствора нитрата кобальта (II).

Методика стандартизации раствора соли цинка (II). В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> поместили 5.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора нитрата цинка (II), нейтрализовали раствором аммиака (1:1) по индикаторной бумаге «конго», разбавили дистиллированной водой, добавили 10 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора (pH = 9–10), 0.1–0.2 г смеси эриохромчерного Т с хлоридом калия (1:100) и титровали 0.0500 моль/дм<sup>3</sup> раствором ЭДТА до перехода окраски системы из винно-красной в сине-зеленую [30]. Титрование проводили в трех параллелях. По результатам титрования рассчитывали точную концентрацию раствора нитрата цинка (II).

Методика стандартизации раствора соли кадмия (II). Согласно [30], методика определения кадмия (II) аналогична таковой для цинка (II).

Методика стандартизации раствора соли свинца (II). В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> поместили 5.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора нитрата свинца, добавляли 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, раствором аммиака (1:1) довели значение pH раствора до 5. Затем к раствору добавили 10 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора (pH = 5), 0.03 г индикатора ксиленолового оранжевого и титровали 0.0500 моль/дм<sup>3</sup> раствором ЭДТА до перехода окраски системы из брусничной в ярко-желтую, не изменяющуюся при дальнейшем добавлении титранта [31, 32]. Титрование

проводили в трех параллелях. По результатам титрования рассчитывали точную концентрацию раствора нитрата свинца.

Методика стандартизации раствора ЭДТА. В коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл поместили аликвотную часть 0.0500 М раствора хлорида цинка (10.0 мл), нейтрализовали раствором аммиака (1:1) по индикаторной бумаге «конго», разбавили дистиллированной водой, добавили 10 мл аммиачного буферного раствора ( $\text{pH} = 9\text{--}10$ ), 0.1–0.2 г смеси эриохромчерного Т с хлоридом калия (1:100) и титровали 0.05 М раствором ЭДТА до перехода окраски системы из винно-красной в сине-зеленую [25]. Определение повторили в трех параллелях. По результатам титрования рассчитали точную концентрацию раствора ЭДТА.

## 2.1.2 Экспериментальные методы исследования

### 2.1.2.1 Методика атомно-абсорбционного определения малых содержаний ионов металлов с пламенной атомизацией

Концентрацию металлов в анализируемых растворах до и после сорбции определяли методом градуировочного графика, для построения которого использовали стандартные растворы металлов с концентрациями 1.0, 5.0, 10.0 и 20.0 мг/дм<sup>3</sup>, приготовленные на деионизованной воде.

Условия атомно-абсорбционного определения металлов на спектрометре «Solaar M6» приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия атомно-абсорбционного определения элементов с пламенной атомизацией (тип пламени – ацетилен–воздух)

Параметры	Металл						
	Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Pb	Mn
Длина волны, нм	324.8	232.0	240.7	213.9	228.8	217.0	279.5
Ширина щели, нм	0.5	0.1	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2
Ток лампы, %	50	50	50	50	50	75	75
Расход C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , дм <sup>3</sup> /мин	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0
Высота горелки, мм	9.4	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	7.0

### 2.1.2.2 Методика исследования влияния времени контакта фаз на сорбционные характеристики (аммиачно-ацетатный буферный раствор)

В мерной колбе вместимостью 1000.0 см<sup>3</sup> приготовили раствор с концентрацией каждого металла 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Для этого в химический стаканчик 100 см<sup>3</sup> поместили по 1 см<sup>3</sup> 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соли металла, 30 см<sup>3</sup> концентрированной уксусной кислоты, разбавили дистиллированной водой и довели величину pH раствора на pH-метре/иономере Анион 4101 концентрированным раствором аммиака до значения 6.5 или 7.0. Аликвотные порции приготовленного раствора (50.0 см<sup>3</sup>) перенесли в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, в которые предварительно были помещены навески исследуемого сорбента массой 0.0250 г. Через определенные промежутки времени (10, 30, 60, 90, 240, 300 мин) отделили сорбент на фильтрах «синяя лента». Определили концентрацию ионов металлов в фильтратах, а также в исходном приготовленном растворе аналогично п. 3.1. По результатам определения рассчитали степень извлечения ( $R$ , %) и количество сорбированных ионов на единицу массы сорбента ( $a$ , ммоль/г) по формулам (2.1) и (2.2) соответственно.

$$R = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

$$a = \frac{(C_n - C_k) \cdot V}{M \cdot g}, \quad (2.2)$$

где  $C_n$  и  $C_k$  – концентрация иона в водной фазе до и после сорбции, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;  $M$  – молярная масса металла, г/моль;  $g$  – масса сорбента, г.

### 2.1.2.3 Методика исследования влияния времени контакта фаз на сорбционные характеристики (аммиачный буферный раствор)

В мерной колбе вместимостью 1000.0 см<sup>3</sup> приготовили раствор с концентрацией каждого металла 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Для этого в химические стаканчики 100 см<sup>3</sup> поместили по 1 см<sup>3</sup> 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора соли металла, 50 см<sup>3</sup> моль/дм<sup>3</sup> раствора хлорида аммония, разбавили дистиллированной водой и довели величину pH раствора на pH-метре/иономере Анион 4101 концентрированным раствором аммиака до значения 7.0. Аликвотные порции приготовленного раствора (50.0 см<sup>3</sup>) перенесли в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, в которые предварительно были помещены навески исследуемого сорбента массой 0.0250 г. Через определенные промежутки времени (10, 30, 60, 90, 240, 300 мин) отделили сорбент на фильтрах «синяя лента». Определили концентрацию ионов металлов в фильтратах, а также в исходном приготовленном растворе аналогично п.3.1. Степень

извлечения и количество сорбированных ионов на единицу массы сорбента рассчитали по формулам (2.1) и (2.2). По полученным результатам построили интегральные кинетические кривые сорбции.

#### 2.1.2.4 Методика изучения сорбции в динамических условиях

В мерной колбе вместимостью 1000.0 мл приготовили раствор с концентрацией каждого металла  $1 \cdot 10^{-4}$  М (раствор готовили, используя буферную систему, выбранную в качестве оптимальной, для достижения необходимого значения pH). Раствор пропустили через шприцевый фильтродержатель, содержащий навеску сорбента массой 0.0300 г (элюат собирали порциями в мерные колбы вместимостью 50.0 мл). Сорбент промыли водой, после чего пропустили 1000.0 мл 0.1 М раствора хлороводородной кислоты (элюат также собирали порциями в мерные колбы вместимостью 50.0 мл). Содержание ионов металлов во всех полученных растворах определили методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (методика 2.1.2.1). По результатам определения построили кривые сорбции и десорбции, полученные в динамических условиях.

#### 2.1.3 Применяемая аппаратура

1. Значения pH растворов контролировали с помощью pH-метра/иономера Анион 4101, оснащенного стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7.
2. Определение концентрации ионов металлов в растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6 фирмы «Termo Electron», США.
3. Перемешивание растворов осуществляли с помощью перемешивающего устройства LOIP LS-120 (ЛАБ-ПУ-02).
4. Удельную поверхность и параметры пористой структуры рассчитывали по изотермам низкотемпературной адсорбции – десорбции азота, измеренным с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора Tristar II 3020.

#### 2.1.4 Математическая обработка

Математическую обработку проводили с использованием программы Origin Pro 7.5.

## 2.2 Испытание кремнийорганических материалов в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов

Сорбционные методы разделения и концентрирования элементов находят широкое распространение для решения ряда технологических и аналитических задач, важнейшими из которых является очистка производственных растворов и сточных вод от 3d-металлов, концентрация которых находится на уровне ПДК. Предельно допустимые концентрации меди, никеля и кобальта находятся на уровне  $n \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Этим и обусловлен выбор концентрации в сорбционных экспериментах.

Определены оптимальные условия сорбции ионов меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия и свинца на исследуемых объектах. Наибольшее значение суммарной сорбируемости ионов металлов наблюдается из аммиачного буферного раствора, затем следует аммиачно-ацетатный и ацетатный. При использовании всех исследуемых буферных систем определены оптимальные интервалы pH сорбции ионов тяжелых металлов. Установлено, что оптимальная область pH сорбции ионов тяжелых металлов из аммиачного буферного раствора смещена в более щелочную область по сравнению с аммиачно-ацетатным буферным раствором, а в ацетатном буферном растворе – в более кислую, что согласуется с литературными данными. В аммиачно-ацетатном буферном растворе для всех исследуемых полисилоксанов наблюдается широкий диапазон кислотности, соответствующий максимальному извлечению ионов тяжелых металлов.

Испытание кремнийорганических материалов в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов проводили варьируя природу буферного раствора (аммиачный и аммиачно-ацетатный растворы), а также время контакта фаз.

Время контакта фаз при сорбции является важной характеристикой хелатообразующих сорбентов и имеет как практическое, так и теоретическое значение. Из интегральной кинетической зависимости сорбции можно определить время, необходимое для установления равновесия в системе «сорбент – раствор соли металла». Эта характеристика позволяет оценить возможность и целесообразность его применения для решения практических задач. Если сорбция протекает медленно, то увеличивается время, необходимое для концентрирования, ухудшается селективность сорбента и эффективность разделения элементов [1].

Зависимость сорбции ионов металлов АПС–1 из аммиачно-ацетатного буферного раствора при значении pH 6.5 представлена на рисунке 1.

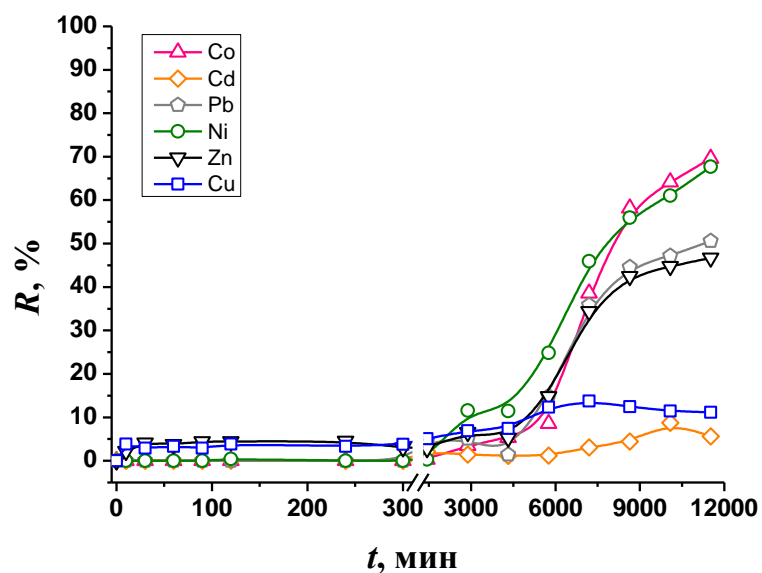


Рисунок 1 – Интегральные кинетические кривые сорбции переходных металлов полисилоксаном АПС–1.  $C_{Me(II)}=0.1$  ммоль/дм<sup>3</sup>.  $t^{\circ}=20\pm 2^{\circ}\text{C}$ .  $g=25$  мг. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 6.5.

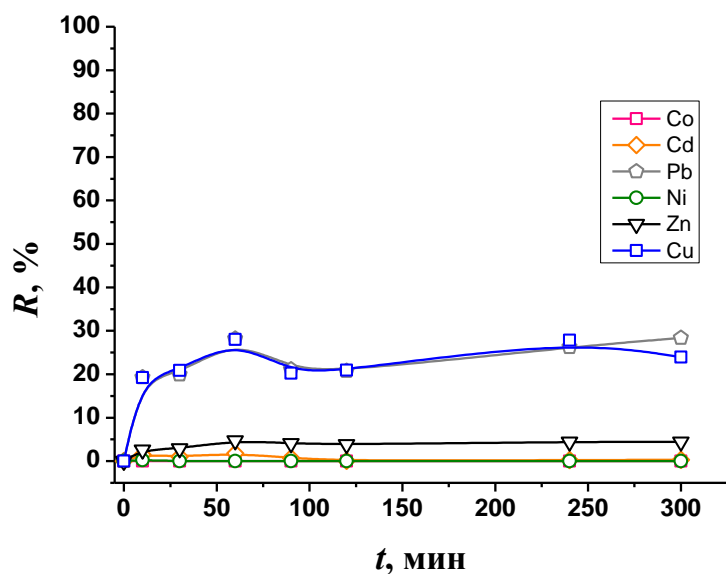


Рисунок 2 – Интегральные кинетические кривые сорбции переходных металлов полисилоксаном АПС–1.  $C_{Me(II)}=0.1$  ммоль/дм<sup>3</sup>.  $t^{\circ}=20\pm 2^{\circ}\text{C}$ .  $g=25$  мг. Аммиачный буферный раствор, pH = 6.5.

Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что в первые четверо суток контакта фаз наблюдается незначительное извлечение всех исследуемых металлов, затем значение сорбции резко возрастает, за исключением ионов меди (II) и кадмия (II). Данное обстоятельство, возможно, обусловлено тем, что ионы металлов находятся в растре не в гидратированном виде, а в виде комплексов с аммиаком и/или ацетат-ионами. Известно [33], что ионы переходных металлов склонны к образованию инертных комплексов, поскольку извлечение данных ионов в настоящей работе происходит из аммиачно-ацетатного буферного раствора, то можно предположить образование растворимых кинетически инертных комплексов металлов с аммиаком и ацетат-ионами, на разрушение которых вероятно затрачивается указанный промежуток времени (четверо суток). В случае ионов никеля (II) наблюдается максимальная сорбция, но восьми суток контакта фаз не достаточно для достижения равновесия в растворе, так как кривая не вышла на насыщение. Исходя из полученных зависимостей, можно сделать вывод о том, что регулируя время контакта фаз при сорбции ионов тяжелых металлов можно отделить ионы никеля (II), кобальта (II), цинка (II), и свинца (II) от ионов меди (II) и кадмия (II).

Т.к. время достижения в системе «раствор солей металлов (II) – АПС-1» составляет 7200 мин (120 ч), что является неприемлемым для использования данного функционализированного полисилоксана в сорбционно-спектроскопической методике разделения, концентрирования и определения ионов тяжелых металлов.

Из аммиачного буферного раствора (рисунок 2) АПС-1 извлекает только ионы меди (II) и свинца (II), что может быть использовано для отделения указанных выше ионов от остальных, т.е. ионов кобальта (II), никеля (II), цинка (II) и кадмия (II). Однако степень извлечения не превышает 30 %.

Для количественного разделения обычно достаточно, если степень извлечения составляет 99 или 99.9%, т.е. если некоторая небольшая часть вещества остается в водном растворе. В рассматриваемом случае степень извлечения составляет много меньше 90%. Однако в этом случае можно добиться практически полного извлечения, применив двух- или трехкратную твердо-фазную экстракцию новыми порциями сорбента. Итак, при однократном извлечении  $R=30\%$ , т.е. 70% вещества осталось в водном растворе. При повторном извлечении из этих 70% снова перейдут в твердую фазу еще 21% вещества, тогда

$$R = 30 + \frac{30 \cdot 70}{100} = 51\%.$$



Применив еще одну твердофазную экстракцию, можно достигнуть еще большей степени извлечения. Для достижения степени извлечения 99 % необходимо проведение 13 последовательных твердо-фазных экстракций новыми порциями сорбента. По этой причине применение АПС–1 для разработки методики сорбционно-спектро스코пического определения ионов тяжелых металлов невозможно.

В отличие от аминированного полисилоксана АПС–1 для КЭАПС–1 из аммиачно-ацетатного буферного раствора наблюдается значительная сорбция всех ионов металлов в первые сутки контакта фаз (рисунок 3). Однако, следует отметить, что после двух суток для ионов меди (II), кадмия (II) и цинка (II) сорбируемость уменьшается, а для ионов никеля (II), свинца (II) и кобальта (II) – значительно не изменяется. Это можно объяснить тем, что процесс сорбции ионов тяжелых металлов на сорбенте протекает в несколько стадий. Известно [34], что на некоторых сорбентах ионы переходных металлов сначала присоединяются по так называемой «подвесной модели», когда ион металла прикрепляется к одной функциональной группе сорбента. В последующем может реализоваться «модель моста», в которой ион металла связан с двумя функциональными группами. При этом общее количество удерживаемого сорбентом иона металла уменьшается.

Видно, что в течение 300 мин контакта фаз не наблюдается извлечения ионов кобальта (II). Следовательно, в указанный промежуток времени возможно выделение всех других ионов металлов из аммиачно-ацетатного буферного раствора. Увеличение времени контакта фаз до 24 ч способствует значительному увеличению степени извлечения ионов кобальта (II).

Аммиачный буферный раствор (pH 6.5) может быть использован для селективного отделения ионов свинца (II) и меди (II) от группы ионов (цинк (II), кобальт (II), никель (II) и кадмий (II)) (рисунок 4).

Совокупное рассмотрение полученных результатов позволяет дать рекомендации по разделению ионов тяжелых металлов КЭАПС–1. Извлечение ионов свинца (II) и меди (II) в присутствии других ионов необходимо проводить из аммиачного буферного раствора при значении pH 6.5 и времени контакта фаз 10–60 мин. Изменение природы буферного раствора на аммиачно-ацетатный приведет к отделению ионов кобальта (II) от ионов никеля (II), кадмия (II) и цинка (II) при значении pH 6.5 и времени контакта фаз 60–300 мин. Извлечение ионов кобальта (II) КЭАПС–1 при необходимости можно провести из аммиачно-ацетатного буферного раствора (pH 6.5) и времени более 24 ч.

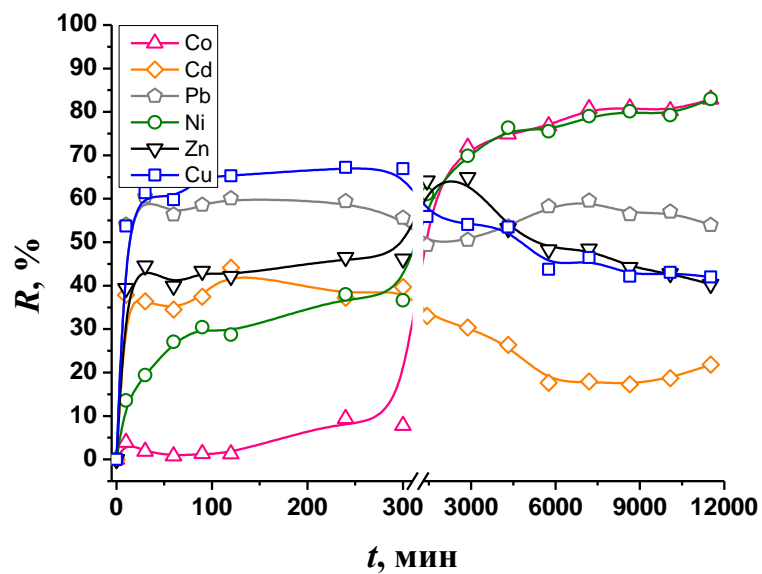


Рисунок 3 – Интегральные кинетические кривые сорбции переходных металлов полисилоксаном КЭАПС-1.  $C_{Me(II)}=0.1$  ммоль/дм<sup>3</sup>.  $t^\circ=20\pm 2^\circ\text{C}$ .  $g=25$  мг. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 6.5.

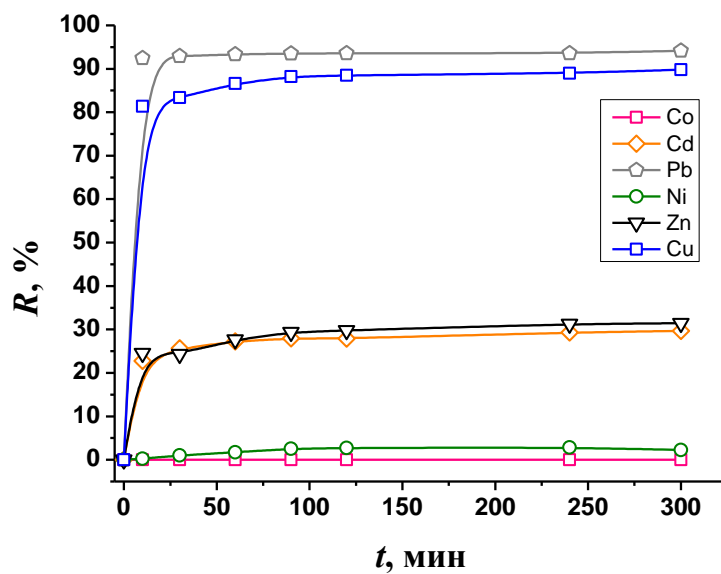


Рисунок 4 – Интегральные кинетические кривые сорбции переходных металлов полисилоксаном КЭАПС-1.  $C_{Me(II)}=0.1$  ммоль/дм<sup>3</sup>.  $t^\circ=20\pm 2^\circ\text{C}$ .  $g=25$  мг. Аммиачный буферный раствор, pH = 6.5.

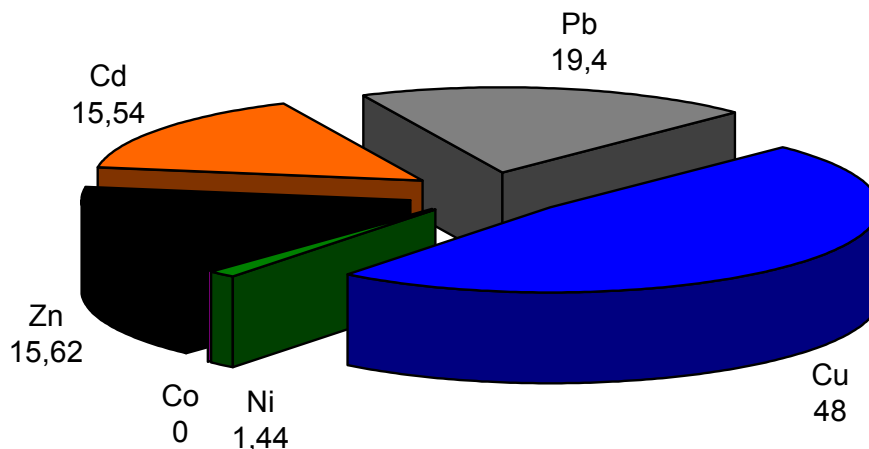


Рисунок 5 – Извлечение ионов переходных металлов КЭАПС–1 по отношению к общему количеству сорбируемых ионов. Аммиачный буферный раствор, pH 6.5, время контакта фаз 90 мин.

Следует отметить, что при 90 мин контакта ионитов с аммиачным раствором, содержащим эквимольные количества нескольких металлов, КЭАПС–1 проявляет значительную избирательность при извлечении ионов меди (II) (рисунок 5). В изученных условиях ионы кобальта и никеля не сорбируются. Это свидетельствует о том, что энергия координационной связи ионов меди (II) с ионогенными группами полисилоксана больше, чем для других ионов. Аммиачно-ацетатный буферный раствор можно использовать для группового извлечения ионов тяжелых металлов (рисунки 6 и 7). Увеличение времени контакта фаз приводит к значительной сорбции ионов кобальта (II).

КЭАПС–2 может быть использован для группового извлечения исследуемых ионов (рисунки 8 и 9).

При увеличении времени контакта фаз для таких ионов как медь (II), кадмий (II) и цинк (II) сорбируемость уменьшается, а для ионов никеля (II) и кобальта (II) – изменяется незначительно. Наблюдаемые зависимости свидетельствуют, как и в случае КЭАПС–1, о многостадийном протекании процесса сорбции ионов тяжелых металлов на сорбенте. Ионы переходных металлов сначала присоединяются по так называемой «подвесной модели, в последующем реализуется «модель моста» [34].

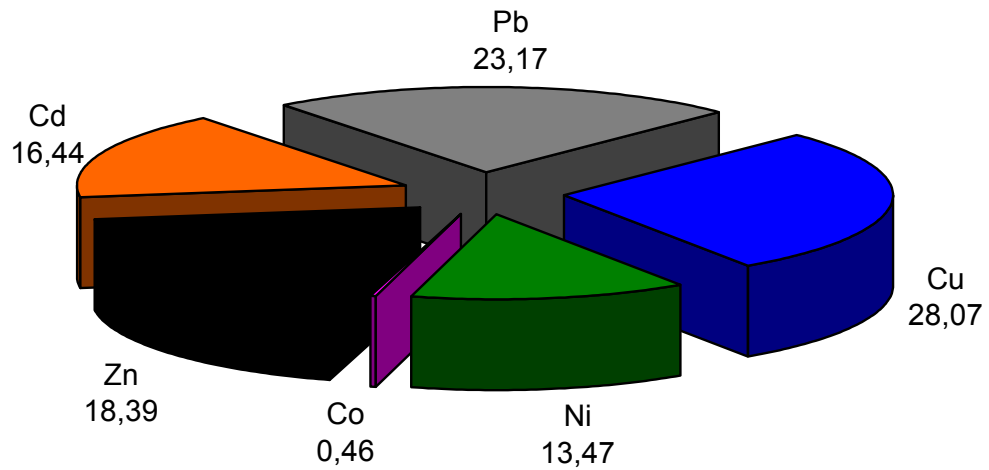


Рисунок 6 – Извлечение ионов переходных металлов КЭАПС–1 по отношению к общему количеству сорбируемых ионов. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, рН 6.5, время контакта фаз 90 мин.

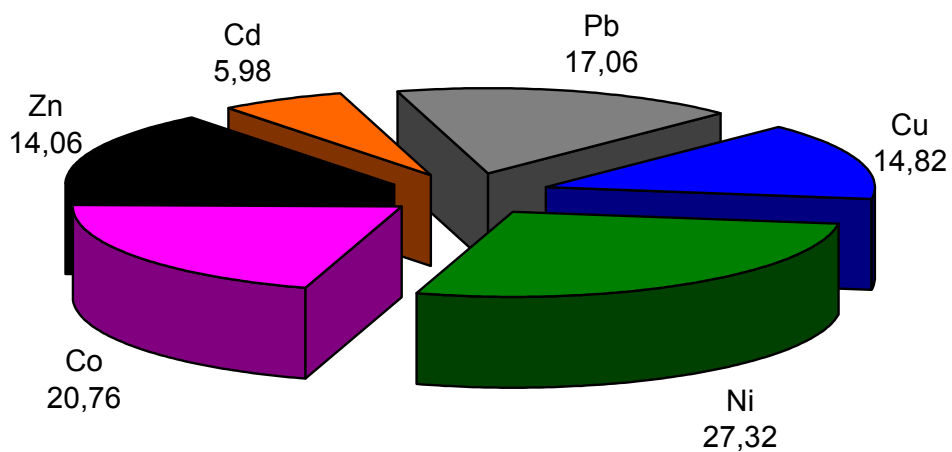


Рисунок 7 – Извлечение ионов переходных металлов КЭАПС–1 по отношению к общему количеству сорбируемых ионов. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, рН 6.5, время контакта фаз 120 ч.

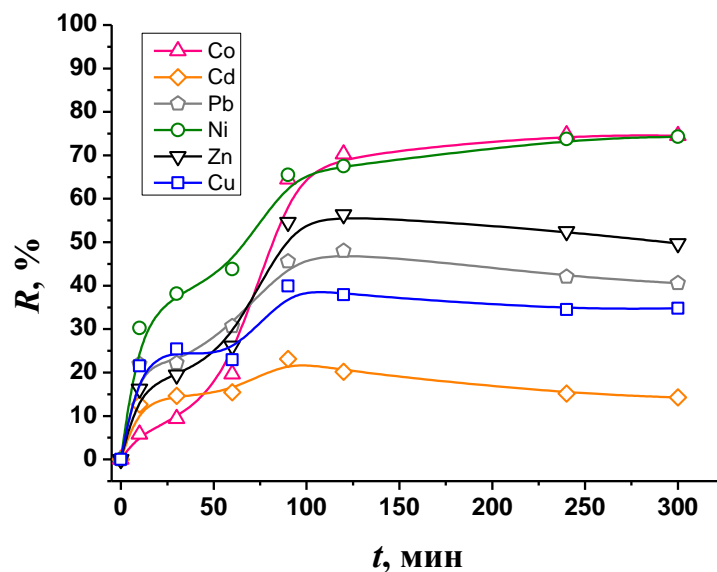


Рисунок 8 – Интегральные кинетические кривые сорбции переходных металлов полисилоксаном КЭАПС-2.  $C_{Me(II)}=0.1$  ммоль/дм<sup>3</sup>.  $t^{\circ}=20\pm 2^{\circ}\text{C}$ .  $g=25$  мг. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 7.0.

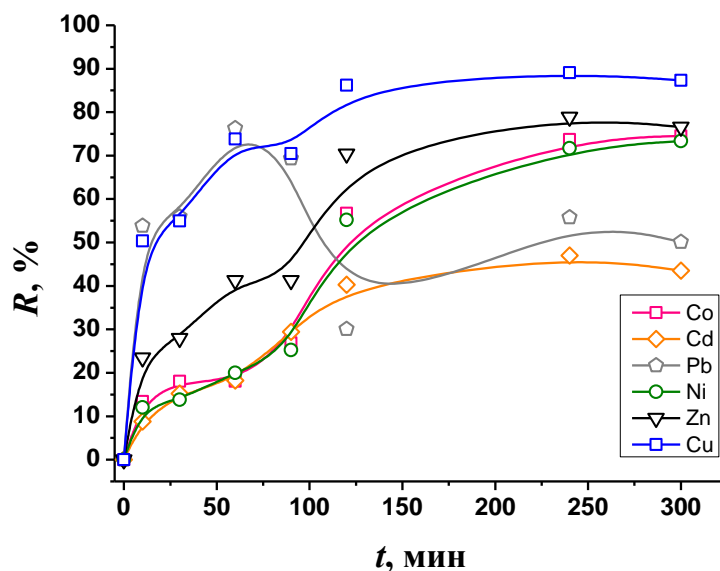


Рисунок 9 – Интегральные кинетические кривые сорбции переходных металлов полисилоксаном КЭАПС-2.  $C_{Me(II)}=0.1$  ммоль/дм<sup>3</sup>.  $t^{\circ}=20\pm 2^{\circ}\text{C}$ .  $g=25$  мг. Аммиачный буферный раствор, pH = 7.0.

При последующем использовании сорбентов в динамических условиях, когда элементарные акты «сорбция – десорбция» повторяются многократно на новых порциях сорбента, различия в величинах коэффициентов распределения ионов переходных металлов могут, при правильном подборе элюентов, обусловить количественное разделение ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II).

Сорбционную способность КЭАПС–1 в динамических условиях при совместном присутствии ионов тяжелых металлов изучали методом тонкого слоя по методике 2.1.2.4, используя аммиачный буферный раствор со значением  $pH = 6.5$ . Выбор значения кислотности среды обусловлен полученной в данной работе зависимостью сорбционной способности сорбента от  $pH$ . На рисунке 10 представлено извлечение ионов металлов КЭАПС–1 по отношению к общему количеству сорбируемых ионов в статических условиях при  $pH = 6.5$ , рассчитанное из данных, приведенных в Научно-техническом отчете о выполнении 2 этапа Государственного контракта.

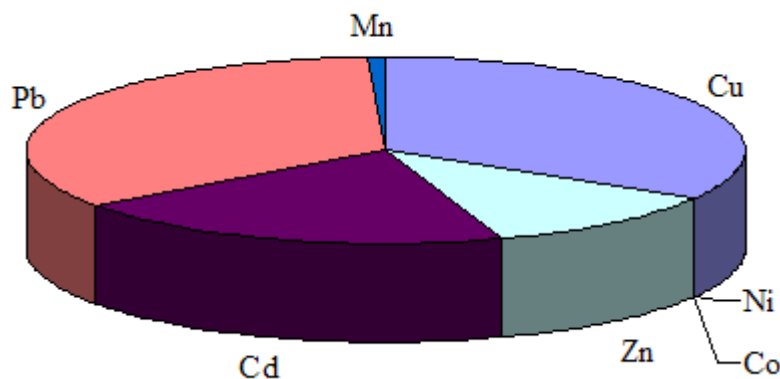


Рисунок 10 – Извлечение ионов металлов КЭАПС–1 по отношению к общему количеству сорбируемых ионов (аммиачный буферный раствор,  $pH = 6.5$ )

Из представленной диаграммы видно, что в данных условиях КЭАПС–1 преимущественно извлекаются ионы Pb (II) и Cu (II). Эффективность разделения металлов можно повысить при проведении сорбции в динамических условиях. Из рисунка 11 следует, что разделение действительно улучшается, поскольку наблюдается значительное извлечение КЭАПС–1 только ионов Pb (II).

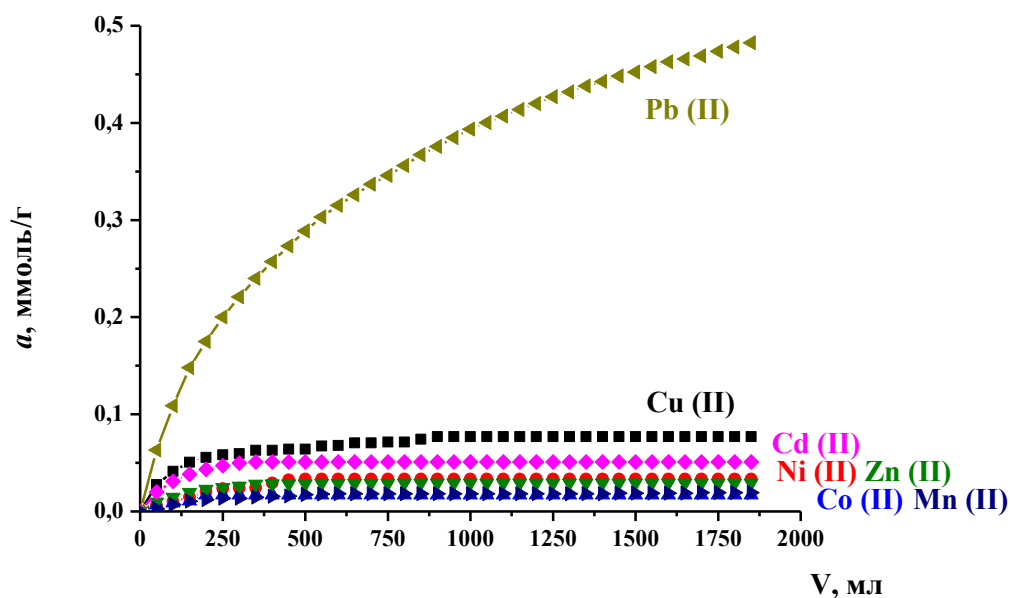


Рисунок 11 – Динамическое концентрирование тяжелых металлов КЭАПС–1

Преимущественная сорбция ионов Pb (II), вероятно, связана с тем, что для системы сорбент – раствор соли Pb (II) в статических условиях равновесие устанавливается быстрее, чем в случае остальных систем.

Кривые элюирования, полученные при пропускании раствора элюента через сорбент, содержащий поглощенные ионы металлов, представлены на рисунке 12.

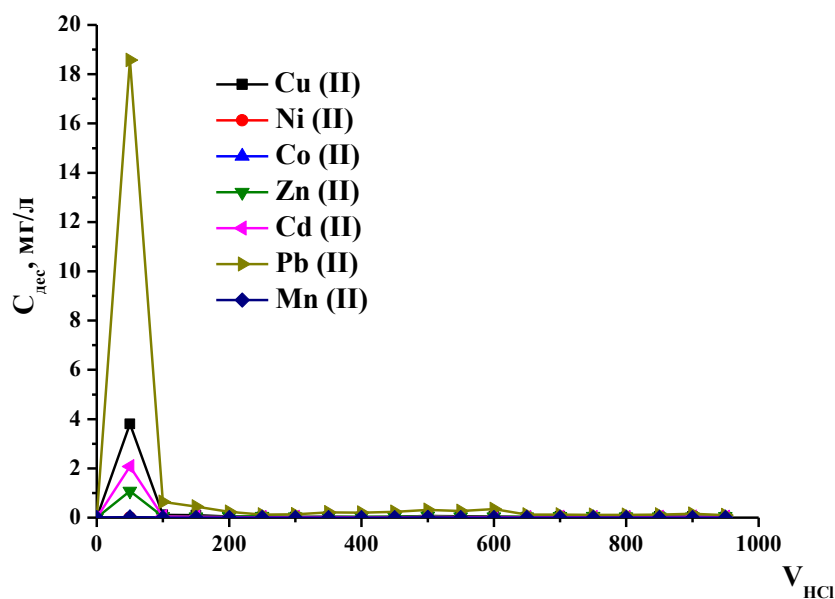


Рисунок 12 – Динамическое элюирование ионов тяжелых металлов

Количество сорбированных и десорбированных ионов металлов не совпадает. Это обстоятельство требует дальнейшего изучения. На данный момент установлена принципиальная возможность динамического концентрирования Pb (II) в присутствии других тяжелых металлов: Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II) и Mn (II).

Основными структурными характеристиками любых пористых тел являются удельная поверхность  $S_{уд}$ , эффективный диаметр (радиус) пор  $d_p$  ( $r_p$ ) и удельный объем пор  $V_p$ .

Наиболее распространенным методом определения структурных характеристик пористых тел является низкотемпературная адсорбция азота. На рисунках 13–16 представлены полные изотермы адсорбции – десорбции азота исследуемыми функционализированными полисилоксанами.

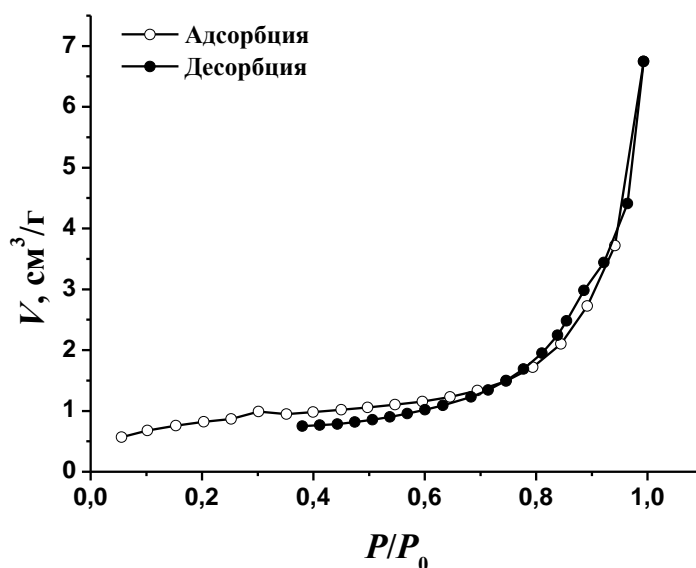


Рисунок 13 – Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на аминированном полисилксане АПС–1.



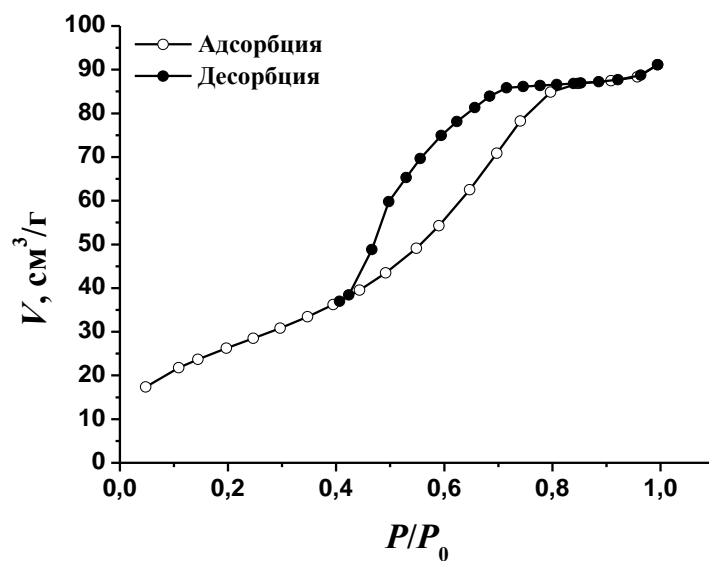


Рисунок 14 – Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на аминированном полисилксане АПС–2.

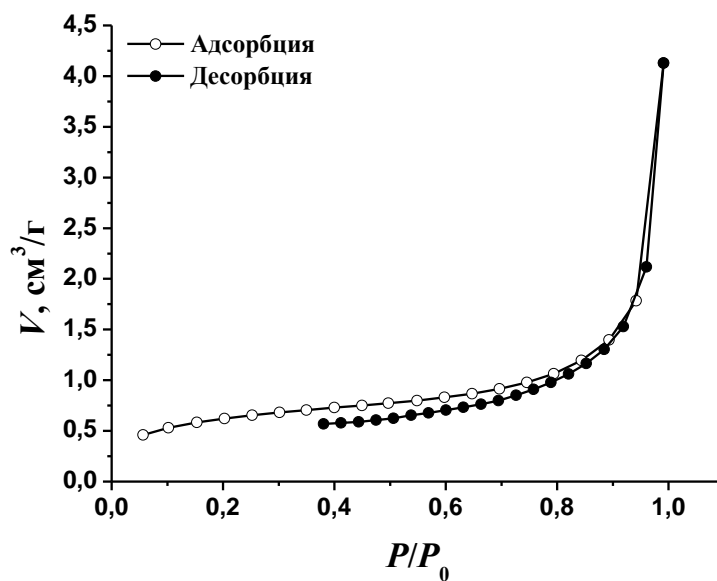


Рисунок 15 – Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на дикарбоксиэтилированном полисилксане КЭАПС–1.

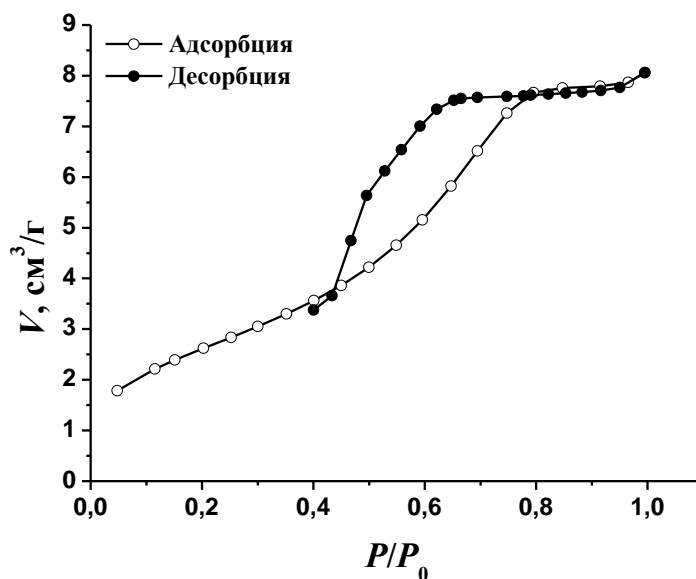


Рисунок 16 – Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции азота на дикарбоксиэтилированном полисилксане КЭАПС–2.

По классификации, впервые предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером [35] (БДДТ), изотермы физической адсорбции на АПС–1 и КЭАПС–1 относятся ко II типу, на АПС–2 и КЭАПС–2 – к IV типу.

Изотермами адсорбции II типа в большинстве случаев описывается физическая адсорбция газов непористыми или макропористыми твердыми телами [36], IV тип изотерм характерен для твердых тел с мезопорами [36]. Характерным признаком изотермы IV типа является наличие петли гистерезиса, что указывает на мезопористую структуру АПС–2 и КЭАПС–2, в порах которых происходит капиллярная конденсация.

Изотермы адсорбции были использованы для вычисления удельной поверхности материалов. Удельная поверхность  $S_{уд}$  (м²/г) рассчитывается по уравнению [37]

$$S_{уд} = V_m \cdot \omega_m \cdot N_A \cdot 10^{-18},$$

где  $V_m$  – емкость монослоя на поверхности (количество молей адсорбата, требующееся для покрытия поверхности плотным монослоем адсорбированных молекул, на 1 г сорбента), моль/г;  $\omega_m$  – средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата на поверхности (для азота 0.162 нм²);  $N_A$  – число Авогадро ( $6.02 \cdot 10^{23}$ ).

Оценку величины емкости монослоя из изотермы проводили по теории Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ), являющейся в настоящее время лучшей и наиболее полезной теорией физической адсорбции, несмотря на ряд недостатков. При выводе уравнения адсорбции паров Брунауэр, Эммет и Теллер рассматривают адсорбцию молекул пара как

серию квазихимических реакций образования единичных и кратных адсорбционных комплексов. При этом теплота адсорбции первого слоя молекул, т.е. теплота образования единичных комплексов, гораздо больше, чем для всех последующих слоев. Теплоты адсорбции всех последующих слоев приблизительно одинаковы и равны теплоте объемной конденсации. На основании этих представлений Брунауэр, Эммет и Теллер вывели широко используемое уже на протяжении десятков лет уравнение полимолекулярной адсорбции (уравнение изотермы адсорбции паров) – уравнение БЭТ:

$$V_a = \frac{V_m \cdot C \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left(1 + (C-1) \frac{P}{P_s}\right)},$$

где  $P$  – равновесное давление;  $P_s$  – давление насыщенного пара при температуре измерения;  $P/P_s$  – относительное давление пара;  $V_a$  – объем адсорбированного газа (пара) при равновесном давлении, см<sup>3</sup>/г;  $V_m$  – емкость монослоя на поверхности (объем адсорбата, требующееся для покрытия поверхности плотным монослоем адсорбированных молекул, на 1 г адсорбента), см<sup>3</sup>/г;  $C$  – константа, являющаяся функцией теплоты адсорбции и зависящая от природы поверхности.

При значениях  $P$ , далеких от  $P_s$  и  $C \gg 1$ , адсорбция приводит к образованию мономолекулярного слоя и уравнение переходит в уравнение Ленгмюра. По мере приближения  $P$  к  $P_s$  число свободных активных центров сокращается и кратность комплекса растет. При  $P = P_s$  происходит объемная конденсация пара.

Теория БЭТ основана на кинетической модели адсорбционного процесса, выдвинутой Ленгмюром [38]. В этой модели поверхность твердого тела рассматривается как совокупность адсорбционных мест. В состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест. Адсорбция по Ленгмюру ограничена образованием монослоя.

Ленгмюр указывал [39] на возможность приложения этого механизма конденсации, а также испарения и ко второму и к последующим слоям, однако выведенное им уравнение слишком сложно и мало пригодно для использования. Приняв механизм, предложенный Ленгмюром, и введя ряд упрощающих допущений, Брунауэр, Эммет и Теллер в 1938 г. получили свое (ставшее столь известным) уравнение полимолекулярной адсорбции, которое широко используется и по сей день.

Значения удельной поверхности полисилоксанов, определенные методом БЭТ, представлены в таблице 2.

Обращает на себя внимание существенное различие в сорбционной способности образцов: АПС–2 и КЭАПС–2 сорбирует пары азота в количествах на порядок превышающих АПС–1 и КЭАПС–1. Это обусловлено различием в удельной поверхности и пористости. Различаются также и формы изотерм.

Сравнение значений удельной поверхности для исследуемых АПС и КЭПС (таблица 2) показывает, что функционализирование поверхности аминированного полисилоксана акриловой кислотой приводит к уменьшению  $S_{уд}$ .

Таблица 2 – Структурные характеристики функционализированных полисилоксанов

Полисилоксан	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г
АПС–1	2.8	<0.01
АПС–2	99.4	0.14
КЭАПС–1	2.1	<0.01
КЭАПС–2	9.7	0.01

Оценка пористости и функции распределения пор по размерам проведена по методу ВЈН (Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.) [40].

По классификации, предложенной Дубининым [41] и принятой ИЮПАК (IUPAC) в качестве официальной, пористые тела делятся на макропористые, мезопористые (т.е. промежуточные), микропористые в зависимости от диаметра пор.).

На дифференциальных кривых распределения пор по размерам для АПС–2 и КЭАПС–2 присутствуют узкие пики в интервале 2–6 нм, что свидетельствует о наличии мезопор [37] (рисунки 17 и 18). Средний диаметр пор равен 5.5 и 5.0 нм соответственно, общий объем пор указан в таблице 2. Для АПС–1 и КЭАПС–1 общий объем пор очень мал (рисунки 17 и 18). Величина удельной поверхности для полисилоксана АПС–2 сопоставима с данными [42], полученными для подобных материалов.

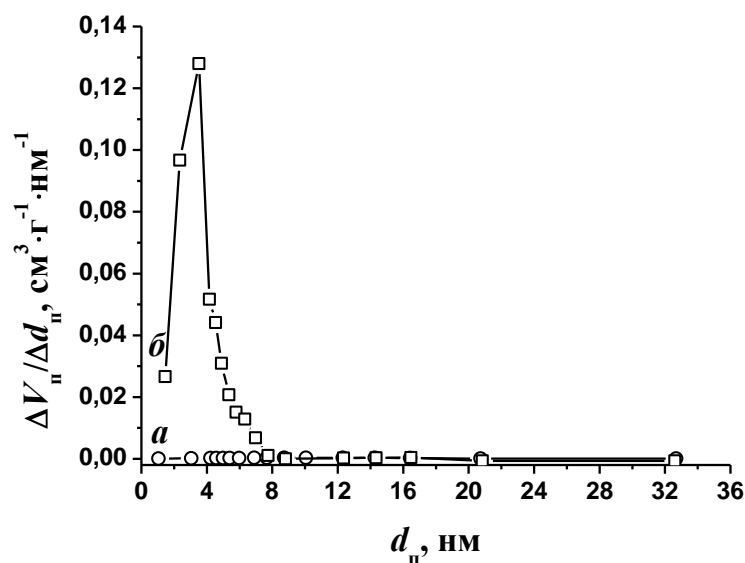


Рисунок 17 – Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам АПС–1 (а) и АПС–2 (б).

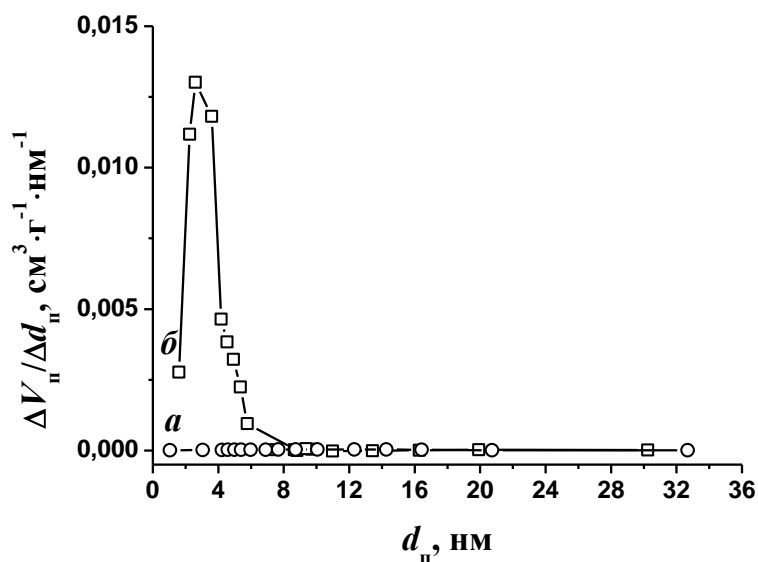


Рисунок 18 – Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам АПС–1 (а) и КЭАПС–2 (б).

2.3 Сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и теоретических (экспериментальных) исследований. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем

Целью III этапа исследований является разработка рекомендаций по использовании результатов комплексного исследования физико-химических свойств

функционализированных полисилоксанов для сорбционно-спектро스코пического определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

Остановимся на немногочисленных работах, посвященных использованию функционализированных полисилоксанов для разделения и концентрирования ионов металлов.

Авторами [43] была предпринята попытка хроматографического разделения ионов ртути (II), свинца (II), меди (II), никеля (II) и кобальта (II) дитиодиэтилмодифицированным аминопропилполисилоксаном. Промывание хроматографической колонки различными буферными растворами позволяет полностью элюировать ионы меди (II), никеля (II) и кобальта (II) при значении pH 3 и свинца при значении pH 2, однако полностью десорбировать ионы ртути (II) не удалось даже при значении pH 1.

Аминопропилполисилоксан, синтезированный согласно [44], авторы [45] используют для хроматографического отделения меди (II) от никеля и кобальта (II), контролируя значение pH элюента. Два последних иона металла не удерживаются неподвижной фазой и элюируются вместе при значении pH 5.5. Понижение pH элюента меньше 4, позволяет полностью элюировать медь (II) из хроматографической колонки.

Для группового выделения ионов переходных металлов в работе [18] предложен полисилоксан с функциональными группами иминодиуксусной кислоты, синтезированного золь-гель методом по реакции взаимодействия тетраэтоксисилана и йодпропилтриметоксисилана. Сорбционный ряд для данного кремнийорганического сорбента выглядит следующим образом:  $\text{Cu(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Zn(II)}$  и соответствует ряду Ирвинга – Вильямса.

В настоящей работе проведено испытание кремнийорганических материалов в процессах разделения, концентрирования, выделения и определения ионов тяжелых металлов из модельных и реальных растворов проводили, варьируя природу буферного раствора (аммиачный и аммиачно-ацетатный растворы), а также время контакта фаз.

Применение АПС–1 для разработки методики сорбционно-спектроскопического определения ионов тяжелых металлов невозможно, т.к. время достижения равновесия составляет более 1200 ч и степень извлечения ионов металлов составляет менее 30 %.

Извлечение полисилоксаном КЭАПС–1 ионов свинца (II) и меди (II) в присутствии других ионов необходимо проводить из аммиачного буферного раствора при значении pH 6.5 и времени контакта фаз 10–60 мин. Изменение природы буферного раствора на аммиачно-ацетатный приведет к отделению ионов кобальта (II) от ионов никеля (II),

кадмия (II) и цинка (II) при значении pH 6.5 и времени контакта фаз 60–300 мин. Извлечение ионов кобальта (II) КЭАПС–1 при необходимости можно провести из аммиачно-ацетатного буферного раствора (pH 6.5) и времени более 24 ч.

Увеличение эффективности разделения металлов КЭАПС–1 наблюдается при осуществлении разделения в динамических условиях. Наблюдается значительное извлечение КЭАПС–1 только ионов Pb (II). Преимущественная сорбция ионов Pb (II), вероятно, связана с тем, что для системы сорбент – раствор соли Pb (II) в статических условиях равновесие устанавливается быстрее, чем в случае остальных систем.

КЭАПС–2 может быть использован для группового извлечения исследуемых ионов из аммиачного и аммиачно-ацетатного буферных растворов.

Полученные результаты исследований соответствуют мировому научно-техническому уровню. Следует также отметить, что все исследования проведены на современном оборудовании.

2.4 Разработка рекомендаций по использованию результатов НИР при создании сорбционно-спектроскопической методики определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды

Сорбционные материалы находят широкое применение в препаративной и аналитической хроматографии, а также в технологии очистки сточных вод. Исследования сорбционных свойств полисилоксанов, проведенные на II этапе выполнения НИР, показали, что на всех изотермах сорбции имеются начальные прямолинейные участки (область Генри), наличие которых является обязательным условием для получения четких симметричных пиков в элюентной хроматографии.

В динамических условиях исследуемый функционализированный полисилоксан преимущественно сорбирует ионы Pb (II). Вероятно, это связано с тем, что для системы сорбент – раствор соли Pb (II) в статических условиях равновесие устанавливается быстрее, чем в случае остальных систем. Количество сорбированных и десорбированных ионов металлов не совпадает. Это обстоятельство требует дальнейшего изучения.

Другим вариантом использования результатов данной работы может быть создание сорбционно-спектроскопических методик определения исследованных компонентов. Образцы сорбента после концентрирования на нем ионов переходных металлов из очень разбавленных растворов (группового или селективного) могут быть проанализированы методом атомной эмиссионной спектроскопии, флуоресценции или диффузного отражения.

Количественной характеристикой способности хелатообразующих сорбентов к разделению катионов является коэффициент селективности  $\beta_{M_1/M_2}$ , равный отношению коэффициентов распределения ( $D$ ) ионов металлов ( $M_1$  и  $M_2$ ) между раствором и сорбентом.

На основании коэффициентов распределения ионов металлов можно сделать вывод, что функционализированный полисилоксан АПС-1 является групповыми по отношению к ионам переходных металлов. Проведение сорбции в аммиачном буферном растворе позволит отделить ионы свинца (II) и меди (II) от остальных ионов тяжелых металлов в интервале pH 5–7. Значения коэффициентов селективности позволяют составить ряд селективности, который для АПС-1 в аммиачном растворе будет иметь следующий вид:  $Pb > Cu > Zn > Co > Ni > Cd$  (pH = 5–7). Наибольшая селективность к ионам свинца (II) в присутствии ионов меди (II) достигается при значении pH = 6.97. Время достижения в системе «раствор солей металлов (II) – АПС-1» составляет 7200 мин (120 ч), что является неприемлемым для использования данного функционализированного полисилоксана в сорбционно-спектроскопической методике разделения, концентрирования и определения ионов тяжелых металлов.

В аммиачно-ацетатном буферном растворе возможно отделение ионов кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) от меди (II), кадмия (II) и свинца (II) в диапазоне pH 3.5–8.0. Однако степень извлечения не превышает 30 %. Для достижения степени извлечения 99 % необходимо проведение 13 последовательных твердофазных экстракций новыми порциями сорбента. По этой причине применение АПС-1 для разработки методики сорбционно-спектроскопического определения ионов тяжелых металлов невозможно.

Ацетатный буферный раствор нецелесообразно использовать для извлечения ионов переходных металлов, т.к. степень извлечения не превышает 5 %.

В отличие от аминированного полисилоксана АПС-1 для КЭАПС-1 из аммиачно-ацетатного буферного раствора наблюдается значительная сорбция всех ионов металлов в первые сутки контакта фаз. В течение 300 мин контакта фаз не наблюдается извлечения ионов кобальта (II). Извлечение ионов свинца (II) и меди (II) в присутствии других ионов необходимо проводить из аммиачного буферного раствора при значении pH 6.5 и времени контакта фаз 10–60 мин. Изменение природы буферного раствора на аммиачно-ацетатный приведет к отделению ионов кобальта (II) от ионов никеля (II), кадмия (II) и цинка (II) при значении pH 6.5 и времени контакта фаз 60–300 мин. Извлечение ионов кобальта (II) КЭАПС-1 при необходимости можно провести из аммиачно-ацетатного буферного раствора (pH 6.5) и времени более 24 ч.



Карбоксиэтилированный полисилоксан КЭАПС–2 в аммиачном растворе можно использовать для группового извлечения ионов тяжелых металлов. В диапазоне pH 4–7 возможно отделение ионов свинца (II) от других ионов металлов, о чем свидетельствуют значения коэффициентов селективности. В аммиачно-ацетатном буферном растворе возможно отделение ионов кобальта (II) и никеля (II) от меди (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II). В интервале pH 7.0–7.5, соответствующем максимальному суммарному значению сорбируемости, ряд селективности, составленный на основании коэффициентов селективности, следующий:  $\text{Co} \sim \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ . При увеличении времени контакта фаз для таких ионов как медь (II), кадмий (II) и цинк (II) сорбируемость уменьшается, а для ионов никеля (II) и кобальта (II) – изменяется незначительно.

Таким образом, исследуемые в настоящей работе функционализированные полисилоксаны можно использовать для группового извлечения ионов тяжелых металлов. В аммиачно-ацетатной системе АПС–1 и АПС–2 проявляют наибольшую селективность к ионам никеля (II) и кобальта (II). Наибольшей селективностью в аммиачном и ацетатном растворах полисилоксаны КЭАПС–1 и КАЭАПС–2 обладают к ионам свинца (II), в аммиачно-ацетатном – к ионам никеля (II) и кобальта (II).

### 3 Отчет по обобщению и оценке результатов исследований

3.1 Алгоритм, позволяющий увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования новых явлений, механизмов или закономерностей

Цель НИР – физико-химическое исследование свойств кремнийорганических материалов и разработка сорбционно-спектроскопических методик определения тяжелых металлов с их помощью.

Объектами исследования настоящей работы являются аминированный полисилоксан и продукт его карбоксиэтилирования.

Существует два основных способа синтеза гибридных кремнийсодержащих сорбентов [37, 46]. Один из них – химическое модифицирование исходных оксидных носителей органическими и кремнийорганическими соединениями. Второй основной способ синтеза гибридных кремнийсодержащих сорбентов – золь-гель метод. Повышенный интерес к данному методу в настоящее время объясняется тем, что он позволяет производить иммобилизацию широкого ряда субстратов – органических, неорганических, биомолекул, микроорганизмов, а также тканей.

Золь-гель метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами получения гибридных материалов, а именно [20, 47, 48]: возможность достижения высокого содержания в материале органической составляющей; большая площадь поверхности и пористость получаемого материала, микро- и мезопористость; высокая степень гомогенности и чистоты продуктов; процесс отличается простотой исполнения и ведется при комнатной температуре либо при небольшом нагревании; широкие возможности по варьированию физических свойств сорбентов и введению различных функциональных групп.

Кремнийсодержащие сорбенты, полученные по данному методу, называют функционализированными полисилоксанами. Следует отметить, что золь-гель синтез объектов исследования НИР осуществлен двумя различными способами. Выполненная работа позволит не только сделать выводы по влиянию способа синтеза сорбентов, но и проследить как изменяются свойства после модифицирования.

Сорбционные свойства аминированных полисилоксанов описаны в литературе. Однако сопоставления их свойств не приводится. Отличие исследуемых в работе аминопропилполисилоксанов от описанных в литературе заключается в различных веществах, используемых для их синтеза. Для синтеза полисиликатных сорбентов золь-гель методом (сополиконденсация силана и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана) используют

различные тетраалкоксисиланы ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и  $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ). Авторы [21] предлагают использовать тетраэтоксисилан. Это обусловлено тем, что высокая скорость процесса при использовании тетраметоксисилана вызывает неравномерное гелеобразование при перемешивании и, как следствие, неоднородность продукта, а взаимодействие с тетрапропоксисиланом протекает медленно. Именно тетраэтоксисилан и был использован для синтеза исследуемых в данной НИР функционализированных полисилоксанов.

В мировой литературе отсутствуют сведения о сорбентах, содержащих группы N-замещенных 3-аминопропионовых кислот. В России работы по исследованию подобных сорбентов проводятся на протяжении последних 10 лет. Исследования проводятся при совместной работы Лаборатории органических материалов Института органического синтеза УрО РАН и кафедры аналитической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Селективность хелатообразующих сорбентов с аминокарбоксильными группами по отношению к переходным металлам объясняется тем, что указанные группы содержат донорные атомы кислорода и азота [49].

В данной работе сорбционные свойства функционализированных полисилоксанов исследованы по отношению к широкому кругу тяжелых металлов, таких как ионы меди (II), никеля(II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II). Тогда как в литературе свойства полисилоксанов, синтезированных золь-гель методом, по отношению к довольно узкому кругу ионов металлов [18, 19, 21, 44, 50, 51, 52, 53, 54]. Следует также отметить, что в настоящей работе сорбционные свойства исследованы при совместном присутствии ионов металлов в растворе, что является немаловажным при разработке методик определения металлов в реальных объектах и позволяет учесть взаимное влияние ионов металлов на их сорбционное извлечение.

При изучении сорбционных процессов на границе твердое тело – раствор необходимо учитывать наличие третьего компонента – среды (растворителя), молекулы которого также способны сорбироваться на поверхности сорбента и, следовательно, являться конкурентами молекул сорбата. Таким образом, сорбция этого вида является сорбцией из смеси.

При взаимодействии сорбентов, содержащих функциональные группы многопротонных кислот, с ионами металлов образуются хелатные комплексы, наиболее стабильные в щелочных растворах [55]. Однако в сильнощелочных растворах большинство металлов осаждаются в виде гидроксидов, поэтому для предотвращения гидролиза подбирают буферную среду, действующую как дополнительный комплексообразующий агент.

Сорбцию ионов переходных металлов авторы работ [16–19, 44, 45] осуществляли из ацетатного, аммиачного, глицинатного и цитратного буферных растворов. Наибольшая сорбируемость наблюдается из аммиачного буферного раствора, далее следует ацетатный. Малую сорбционную емкость из глицинатного и цитратного буферных растворов авторы [44] объясняют тем, что цитрат- и глицинат-ионы взаимодействуют с ионами металлов, находящимися в растворе, с образованием устойчивых комплексов. Однако все дальнейшие исследования в рассматриваемой работе проведены из ацетатного буферного раствора, причем авторы не объясняют свой выбор.

В данной работе изучали влияние природы буферного раствора на сорбционную способность функционализированных полисилоксанов. Исследования проводили в статических условиях методом ограниченного объема. Кислотность растворов устанавливали с помощью буферных систем: хлорид аммония – аммиак, ацетат натрия – уксусная кислота и аммиак – уксусная кислота соответственно. Извлечение ионов металлов сорбционными материалами из аммиачно-ацетатного буферного раствора в настоящей работе изучено впервые.

Степень извлечения всех ионов металлов аминированными полисилоксанами из аммиачного раствора выше, чем из других исследуемых буферных систем. Это связано с тем, что состав раствора (природа и концентрация всех его компонентов) определяет не только состояние функциональных групп ионита, но и ионов металлов. Кроме этого природа раствора влияет на состав и устойчивость комплексных соединений, образующихся в фазе сорбента.

Оптимальная область pH сорбции ионов тяжелых металлов из аммиачного буферного раствора смещена в более щелочную область по сравнению с аммиачно-ацетатным буферным раствором, а в ацетатном буферном растворе – в более кислую. Подобные результаты получены для полисилоксана, функционализированного группами N-фениламинопропионовой [53], аминодипропионовой [56] кислот.

Карбоксиэтилирование аминированных полисилоксанов акриловой кислотой приводит к изменению сорбционной способности функционализированного полисилоксана в аммиачно-ацетатном и ацетатном растворах. Из аммиачно-ацетатного буферного раствора извлечение ионов металлов при малых значениях pH ( $< 4.0$ ) незначительно, что обусловлено протонированием функциональных аминодипропионатных групп полисилоксана. С уменьшением кислотности сорбируемость увеличивается и выходит на плато.

Сравнение способностей АПС и КЭАПС извлекать ионы тяжелых металлов, показывает, что дальнейшее модифицирование поверхности аминопропилполисилоксана АПС карбоксиэтильными группами приводит к улучшению сорбционной способности в ацетатном буферном растворе.

Зависимости извлечения ионов металлов КЭАПС из аммиачного буферного раствора аналогичны АПС. Максимальная суммарная емкость АПС и КЭАПС отличаются незначительно.

Как и в случае АПС для КЭАПС наблюдается смещение оптимальной области рН сорбции ионов тяжелых металлов из аммиачного буферного раствора смещена в более щелочную область по сравнению с аммиачно-ацетатным, а в ацетатном буферном растворе – в более кислую.

Наилучшим образом взаимодействие ионов металлов с функциональными группами полисилоксанов АПС и КЭАПС осуществляется в аммиачном буферном растворе, затем следует аммиачно-ацетатный и ацетатный. Наибольшее извлечение из аммиачных растворов можно объяснить следующим. Вероятно, нахождение ионов металлов в растворе в виде аммиачных комплексов способствует их взаимодействию с функциональными группами сорбентов. В аммиачно-ацетатном буферном растворе помимо аммиачных присутствуют комплексные соединения смешанного состава, это приводит к уменьшению извлечения по сравнению с аммиачным раствором.

Не смотря на различие в способах синтеза исследуемых полисилоксанов максимально значение суммарной сорбируемости для КЭАПС–1 и КЭАПС–2 практически совпадают. Зависимости сорбции от кислотности раствора имеют схожий вид.

Оптимальные значения рН сорбции представлены в таблице 3.

Оптимальные интервалы извлечения ионов тяжелых металлов совпадают с литературными данными для подобных полисилоксанов.

Ряды селективности установлены в настоящей работе на основании коэффициентов селективности, рассчитанных по коэффициентам распределения ионов металлов между двумя фазами при их совместном присутствии. Аналогичные ряды в литературных источниках составлены на основании того, емкость сорбента по какому металлу принимает максимальное значение, причем эти зависимости изучены из индивидуальных растворов ионов металлов.

Кинетика и изотермы сорбции также исследованы при совместном присутствии ионов тяжелых металлов.

Таблица 3 – Оптимальные интервалы (значения) pH сорбции тяжелых металлов на полисилоксанах АПС–1, КЭАПС–1 и КЭАПС–2 из аммиачно-ацетатного буферного раствора

Ион	Полисилоксан			
	АПС–1	АПС–2	КЭАПС–1	КЭАПС–2
Кобальт (II)	6.50–7.00	3.53–3.98	6.50–7.50	5.00
Никель (II)	5.00	5.00	4.50–8.00	5.00
Медь (II)	6.50–7.00	7.02	7.50–8.00	6.50
Цинк (II)	7.50–8.00	7.46	7.50–8.00	7.50–8.00
Кадмий (II)	– <sup>1</sup>	7.46	– <sup>1</sup>	5.00
Свинец (II)	7.00	6.45–7.46	7.00	7.00

Примечание. <sup>1</sup> – Степень извлечения менее 5 %.

Исследование кинетики проводили в статических условиях методом ограниченного объема, состоящего в изучении обменного процесса, происходящего в некотором определенном объеме перемешиваемого раствора, состав которого известен [57, 58]. Количество сорбированных ионов металла определяли по разности концентраций исходного и равновесного (после разделения фаз фильтрованием) растворов.

Перемешивание системы способствует уменьшению времени, необходимого для установления равновесия. Это связано с тем, что при перемешивании функциональные группы становятся более доступными и, кроме того, диффузия ионов металлов увеличивается. Подобные закономерности получены и для полисилоксанов, описанных в литературе.

Итак, для достижения равновесия в системе «полисилоксан – раствор» составляет 30–120 мин, что согласуется с литературными данными.

Впервые для установления стадии, контролирующей кинетику сорбции ионов переходных металлов функционализированными полисилоксанами, интегральные кинетические кривые были обработаны по моделям диффузионной и химической кинетики. Исходя из полученных данных, можно утверждать, что в целом процесс идет в смешаннодиффузионном режиме и обе стадии (и пленочная, и гелевая диффузия) в значительной степени оказывают влияние на суммарную скорость процесса. Выявление вклада химической стадии проводили с помощью моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и Еловича. Применение моделей химической кинетики показало, что определенный вклад в общую скорость процесса вносит и стадия взаимодействия

сорбируемых ионов с функциональными группами модифицированных полисилоксанов. Разделить вклад диффузии и химической реакции на основании применения формальных кинетических уравнений не представляется возможным. Вероятнее всего, наблюдается суммарный эффект действия этих стадий.

Зависимость сорбционной способности полисилоксанов от концентрации металлов при их совместном присутствии изучены в статических условиях для трех различных буферных растворов. Аналитически сорбционные изотермы гораздо лучше описываются уравнением Ленгмюра.

В качестве регенерантов были исследованы растворы азотной и хлороводородной кислот, ЭДТА, а также аммиачный и ацетатный буферные растворы со значением  $\text{pH} = 4.0$ . Установлено, что Ионы свинца (II) десорбируются полностью при использовании таких регенерантов, как 1 моль/дм<sup>3</sup> растворы хлороводородной и азотной кислот, а также аммиачным и ацетатным буферным раствором со значением  $\text{pH} = 4.0$ . Ионы кобальта не десорбируются ни одним из используемых регенерантов. Для ионов кадмия (II) наблюдается незначительная десорбция с поверхности аминированного полисилоксана. Раствор азотной кислоты (1 моль/дм<sup>3</sup>) можно использовать для десорбирования ионов цинка и никеля, однако степень десорбции в данном случае не превышает 20 и 50 % соответственно. Для регенерирования полисилоксана от сорбированных ионов меди можно использовать любой регенерант, причем с увеличением количества добавленного регенеранта способствует увеличению степени десорбции.

После однократной и тем более после двукратной регенерации происходит существенное снижение емкости сорбента по всем исследуемым металлам, что, вероятно, связано с вымыванием функциональных групп в процессе десорбции. Это обстоятельство ограничивает возможность многократного использования химически модифицированных полисилоксанов.

На термогравиметрических кривых функционализированных полисилоксанов можно выделить 3 участка. Первый эндотермический пик в интервале температур 50–220 °C характеризует потерю физически сорбированной воды и спирта из пор системы. Пик в интервале 220–415 °C соответствует дальнейшей потере массы от первоначальной из-за дегидроксилирования поверхностных ОН-групп. Широкий пик в интервале температур 350–500 °C обусловлен разрушением органических функциональных групп, связанных с атомами кремния, с образованием таких газообразных продуктов разложения материала, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ . Также в указанном интервале температур происходит дальнейшее

дегидроксилирование оставшихся гидроксильных групп. Исследование термической устойчивости функционализированных полисилксанов изучено впервые.

Изучение термической устойчивости функционализированных полисилоксанов проводили на приборе синхронного термогравиметрического анализа, соединенного с масс-спектроскопическим детектором. Это позволило установить продукты разложения объектов исследования при нагревании. В литературе исследование термической устойчивости ограничивается снятием ТГ-кривых и построении ДТГ-кривых. И авторы работ делают предположения о продуктах разложения, не подтверждая их экспериментальными дополнительными исследованиями.

Полученные результаты исследований соответствуют мировому научно-техническому уровню. Следует также отметить, что все исследования проведены на современном оборудовании.

### 3.2 Рекомендации по возможности использования результатов ПНИР

В результате выполнения НИР были изучены физико-химические свойства сорбционных материалов на основе функционализированных полисилоксанов по отношению к ионам переходных металлов. Это позволило разработать рекомендации для сорбционно-спектроскопического определения этих ионов металлов.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки схем очистки сточных вод с использованием разработанных в ходе выполнения проекта сорбентов. Разработанные рекомендации могут быть востребованы аналитическими лабораториями предприятий реального сектора экономики, а именно теплоэнергетики, металлургии, машиностроения, химической индустрии.

Результаты НИР были внедрены в образовательный процесс. Обновлено лекционные курсы, читаемые преподавателями химических дисциплин университетов России, таких как «Методы разделения и концентрирования в аналитической химии», «Анализ объектов окружающей среды» и др., и разработаны новые специальные курсы для подготовки студентов по направлениям 020100 – «Химия», 020201 – «Биология», 010700 – «Физика».



#### 4 Публикации результатов НИР

##### 4.1 Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной работе  
ГОУ «УрГУ»

  
А.О. Иванов  
(подпись)  
«17» ноября 2010 г.

#### Экспертное заключение о возможности опубликования

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) \_\_\_\_\_  
химического факультета  
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев статью «Золь-гель синтез и физико-химические свойства кремнийорганических материалов, функционализированных аминогруппами» авторов: Неудачиной Л.К., Лакиза Н.В., Пестова А.В., Осиповой В.А., Адамовой Л.В., Горбуновой Е.М.

(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал может быть опубликован в открытой печати  
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Заместитель руководителя \_\_\_\_\_ А.П. Сафронов

Главный специалист ОНТИ УНИ \_\_\_\_\_ Н.П. Невраева

Начальник Первого отдела \_\_\_\_\_ А.Г. Гришин

4.2 Копии статей, опубликованных в журнале ВАК или зарубежном журнале с обязательной ссылкой на проведение ПНИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**РЕДАКЦИЯ ЖУРНАЛА  
ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА**

**ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ**

199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2  
Тел. 328-85-84; Факс: 328-22-41; Электронная почта: gpcj@isc.nw.ru

---

Справка

Дана авторам Неудачиной Л. К., Лакизе Н. В., Пестову А. В., Осиповой В. А., Адамовой Л. В., Горбуновой Е. М. в том, что статья «Золь-гель синтез и физико-химические свойства кремнийорганических материалов, функционализированных аминогруппами» (рег. № 953 от 10 декабря 2010 г.) будет опубликована в журнале «Физика и химия стекла» в Т. 37, № 5, 2011 г.

Заведующая редакцией ЖФХС



О. В. Литарская

Отв. секретарь ЖФХС



Н. И. Нестерчук

**ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА**

Неудачина Л.К.<sup>1</sup>, Лакиза Н.В.<sup>1\*</sup>, Пестов А.В.<sup>1,2</sup>, Осипова В.А.<sup>1</sup>, Адамова Л.В.<sup>1</sup>, Горбунова Е.М.<sup>1</sup>

**Золь-гель синтез и физико-химические свойства кремнийорганических материалов, функционализированных аминогруппами**

<sup>1</sup>Уральский государственный университет, 620000 Россия, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990 Россия, Екатеринбург, ул. Академическая / С.Ковалевской, 22/20

e-mail: Natalya\_Lakiza@mail.ru

**Ключевые слова:** «золь-гель» материалы, аминополисилоксаны, удельная поверхность, термическая устойчивость, переходные металлы, сорбция.

**Аннотация**

Золь-гель методом синтезированы гибридные материалы на основе полисилоксана, функционализированного аминогруппами. Аминированный полисилоксан получен реакцией сополиконденсации тетраэтоксисилана (ТЭС) и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана (АПС–1), а также модифицированием  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном продукта, полученного в результате гидролиза ТЭС (АПС–2). Состав сорбентов подтвержден методами элементного анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Содержание функциональных аминогрупп в АПС–1 и АПС–2 составляет 2.95 и 3.37 ммоль/г соответственно. Последний материал является мезопористым с достаточно развитой поверхностью (99.4 м<sup>2</sup>/г). Удельная поверхность АПС–1 равна 2.8 м<sup>2</sup>/г. Термическое разложение материалов протекает в 3 стадии. Общая потеря массы АПС–1 и АПС–2 при 800 °С составляет 20.2 и 22.8 % соответственно. Высокая степень сорбционного извлечения ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе наблюдается для полисилоксана АПС–2. Синтезированные поверхностно-модифицированные материалы обладают наибольшей селективностью к ионам никеля (II) и кобальта (II).

Для синтеза гибридных кремнийорганических материалов в последнее время используется золь-гель метод, позволяющий получить сорбенты с контролируемой пористой структурой и большой сорбционной емкостью, а также модифицировать матрицу сорбента с целью изменения ее общей структуры, повышения термостойкости и химической устойчивости [1–4]. Наиболее распространенным модификатором для

кремнийсодержащих носителей является  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан ( $\gamma$ -АПТЭС, торговое название АГМ-9) [5]. Аминированные поверхностно-модифицированные материалы на основе полисилоксанов могут быть использованы в качестве электродно-активного вещества в потенциометрических сенсорах [6], а также прекурсоров для дальнейшего модифицирования [4, 7–11]. В работах [12, 13] показана возможность применения аминопропилполисилоксана в качестве материала для извлечения и разделения некоторых ионов переходных металлов, при этом структурные характеристики ( $S_{уд}$ ,  $V_n$ ) не установлены. Сорбционные свойства (природа и кислотность раствора, время достижения равновесия) изучены из растворов, содержащих индивидуальные ионы металлов. Однако для практического применения поверхностно-модифицированных материалов с целью извлечения веществ из реальных объектов, а также их разделения, концентрирования и последующего определения целесообразно исследовать сорбционные свойства по отношению к ионам металлов при совместном присутствии.

Настоящая работа посвящена синтезу и комплексному исследованию физико-химических свойств полисилоксана, функционализированного аминогруппами.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза кремнийорганических материалов, функционализированных аминогруппами, были использованы (3-аминопропил)триэтоксисилан (98%, Sigma-Aldrich) и тетраэтоксисилан (98%, Acros organics).

Элементный анализ на С, Н, N проводили на автоматическом анализаторе PE 2400 фирмы «Perkin Elmer Instruments». ИК-спектры отражения регистрировали в диапазоне частот 7000–350  $\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре Thermo Nicolet 6700, оснащённом приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), при разрешении 4  $\text{см}^{-1}$ .

Термогравиметрический анализ выполнен при нагревании системы со скоростью 10°C/мин в интервале температур 40–800°C в атмосфере аргона на приборе синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа NETZSCH STA 409 Luxx, оснащённого квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos.

Удельную поверхность и параметры пористой структуры рассчитывали по изотермам низкотемпературной адсорбции – десорбции азота, измеренным с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора Tristar II 3020.

*Синтез аминопропилполисилоксана АПС–I.* К смеси, полученной смешением на магнитной мешалке 51.65 г (0.24 моль) тетраэтоксисилана и 27.4 г (0.12 моль)  $\gamma$ -

аминопропилтриэтоксисилана, при охлаждении на ледяной бане добавили 0.0066 г (0.00175 моль) концентрированной хлороводородной кислоты и 12.3 см<sup>3</sup> (0.68 моль) дистиллированной воды. Полученную смесь перемешивали до начала гелеобразования и оставили на 12 ч при комнатной температуре. Образовавшийся гель измельчили и высушили при 100 °С до постоянной массы. Для удаления хлорид-ионов продукт промыли 5 %-ым водным раствором аммиака, после чего повторно высушили при 100 °С до постоянной массы.

*Синтез аминопропилполисилоксана АПС–2.* К 51.65 г (0.24 моль) тетраэтоксисилана при перемешивании и охлаждении на водяной бане добавили смесь, полученную смешением 0.0066 г (0.00175 моль) концентрированной хлороводородной кислоты и 12.3 см<sup>3</sup> (0.68 моль) дистиллированной воды, и оставили на 12 ч. Затем к полученному продукту добавили при тщательном перемешивании 27.4 г (0.12 моль)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана и также оставили на 12 ч. Образовавшийся гель измельчили и высушили при 100 °С до постоянной массы. Для удаления хлорид-ионов продукт промыли 5 %-ым водным раствором аммиака, после чего повторно высушили при 100 °С до постоянной массы.

Стандартные растворы нитратов переходных металлов готовили растворением навесок соответствующих солей квалификации «ч.д.а.». Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей исходного раствора. Для поддержания кислотности растворов использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор. Значения рН растворов контролировали с помощью иономера И-130М, оснащенного стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлоридсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами. Сорбцию ионов переходных металлов изучали в статическом режиме методом ограниченного объема. Концентрацию ионов металлов в растворе до и после сорбции определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Solaar М6. Сорбируемость ионов металлов ( $\alpha$ , ммоль/г) рассчитывали по отношению разницы количества иона в водной фазе до и после сорбции к единице массы сорбента.

### Результаты и обсуждение

Синтез аминированного полисиликатного материала осуществлен золь-гель методом 2 способами. Аминированный полисилоксан (АПС–1) получен реакцией сополиконденсации тетраэтоксисилана и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана в присутствии хлороводородной кислоты как катализатора (схема 1).

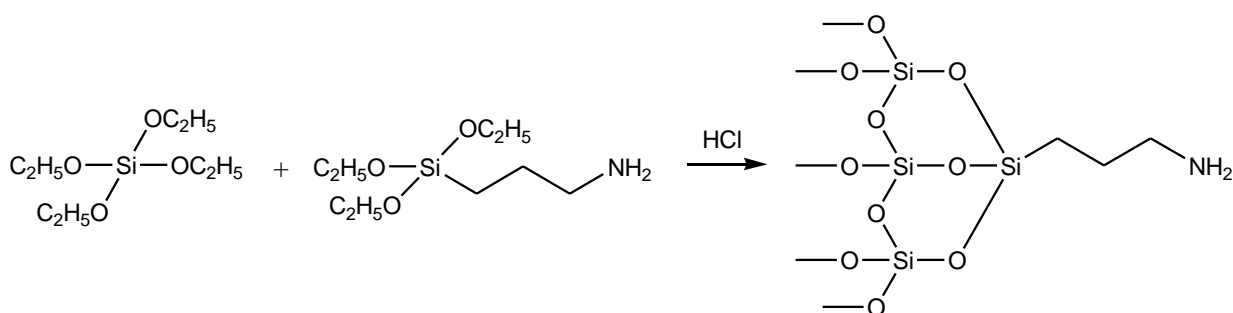
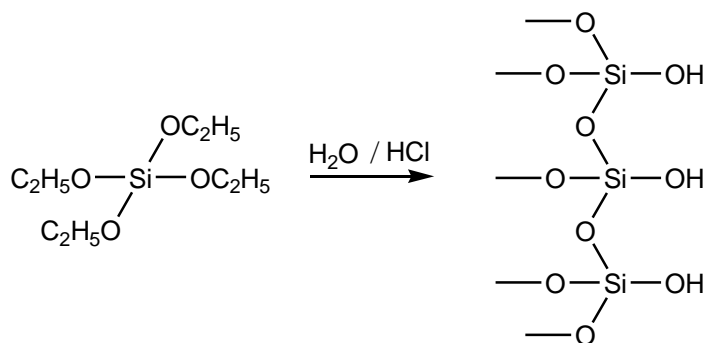


Схема 1 – Синтез аминопропилполисилоксана АПС–1

Аминопропилполисилоксан АПС–2 синтезирован в 2 стадии (схема 2). На первой стадии осуществлен гидролиз тетраэтоксисилана в присутствии хлороводородной кислоты. Полученный продукт – полисилоксан – модифицировали  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом (стадия 2).

#### Стадия 1 – Гидролиз тетраэтоксисилана



#### Стадия 2 – Модифицирование поверхности полисилоксана

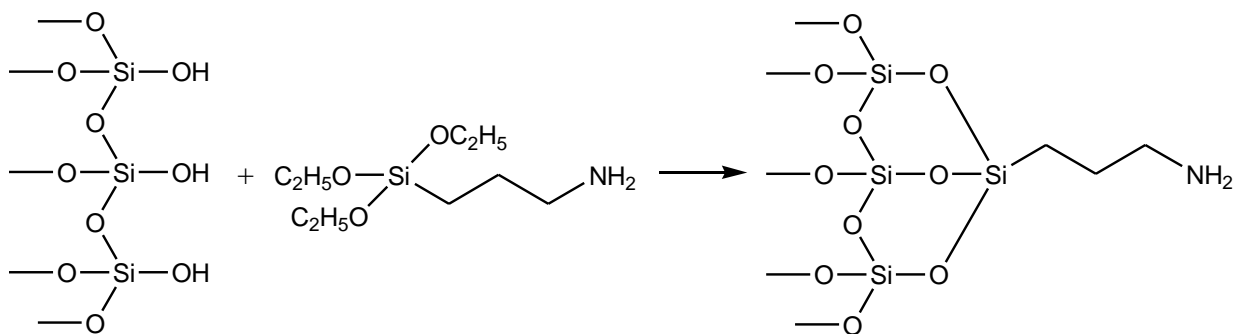


Схема 2 – Синтез аминированного полисилоксана АПС–2

Различия в методиках синтеза двух материалов должны обусловить нахождение функциональных аминогрупп у АПС–2 в основном на поверхности, а у АПС–1 они распределены по всему объему матрицы.

На ИК спектрах (рисунок 1) исследуемых полисилоксанов в области  $950\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  имеются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний силоксановых связей Si–O матрицы, к которой привиты молекулы с метиленовыми группами [14]. Присутствие последних подтверждается и наличием полосы поглощения около  $800\text{ см}^{-1}$  [15]. Группа полос поглощения наблюдается в области валентных колебаний связей C–H ( $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ) [16]. Слабая полоса с максимумом пропускания при  $2936\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена как к колебаниям  $\nu(\text{O–H})$ , так и  $\nu(\text{N–H})$ . Во всех спектрах присутствует полоса при  $1550\text{ см}^{-1}$ , характерная для деформационных колебаний  $\text{–NH}_2$ . Однако в спектре АПС–1 присутствует полоса  $\delta(\text{OH})$  при  $1620\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии силанольных групп.

Результаты элементного анализа исследуемых аминированных полисилоксанов (таблица) показывают, что количество моль атомов углерода на 1 моль атомов азота ( $n_{\text{C}/\text{N}}$ ) близко к трем. Это указывает на то, что во всех образцах отсутствуют негидролизовавшиеся этокси-группы. Мольная доля углерода, вычисленная из данных элементного анализа, меньше, чем расчетное значение для аминированного продукта. Для водорода наблюдается обратное соотношение. Увеличение относительного содержания водорода по сравнению с расчетным свидетельствует о гигроскопичности продукта. Особенно важным показателем является содержание азота. Наибольшая степень модифицирования поверхности носителя реализуется по второму способу синтеза аминопропилполисилоксана, количество аминогрупп для которого составляет 3.37 ммоль/г. Можно ожидать, что полисилоксан АПС–2 будет обладать лучшими сорбционными характеристиками. Это, по-видимому, связано с существенно большей величиной поверхности АПС–2 по сравнению с АПС–1 (таблица), определенной методом низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица – Данные элементного анализа и структурные характеристики аминированных полисилоксанов

Полисилоксан	Найдено, %				$N_{\text{Э}/\text{N}}^*$			$n_{\text{N}}^{**}$ , ммоль/г	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{п}}$ , см <sup>3</sup> /г
	Si	C	H	N	Si	C	H			
АПС–1	35.60	9.61	3.21	4.15	4.30	2.62	10.78	2.95	2.8	<0.01
		8.99	3.20	4.11	(3)***	(3)***	(8)***			
АПС–2	36.55	11.62	3.38	4.74	3.86	2.91	9.93	3.37	99.4	0.14
		12.01	3.37	4.71	(3)***	(3)***	(8)***			

\* Мольная доля элемента  $N_{Э/N} = (\omega_{Э}/\omega_N) \cdot (M_N/M_{Э})$ . \*\* Количество азота, содержащегося в 1 г материала,  $n_N = 10 \cdot \omega_N/M_N$  (ммоль/г). \*\*\* В скобках указано расчетное значение для аминированного продукта.

Изотермы адсорбции – десорбции азота на исследуемых аминированных полисилоксанах представлены на рисунке 2. Обращает на себя внимание существенное различие в сорбционной способности образцов: АПС–2 сорбирует пары азота в количествах на порядок превышающих АПС–1. Это обусловлено различием в удельной поверхности и пористости. Различаются также и формы изотерм. По классификации, впервые предложенной Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. (BDDT) [17], изотермы физической адсорбции на АПС–1 относятся ко II типу, на АПС–2 – к IV типу. Изотермами адсорбции II типа в большинстве случаев описывается физическая адсорбция газов непористыми или макропористыми твердыми телами, IV тип изотерм характерен для твердых тел с мезопорами [18]. Характерным признаком изотермы IV типа является наличие петли гистерезиса, что указывает на мезопористую структуру АПС–2, в порах которого происходит капиллярная конденсация. Форма петли может быть отнесена к H2 типу, согласно классификации ИЮПАК [18].

Значения удельной поверхности, рассчитанные из сорбционных данных по методу BET (Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.) [19], составляют 2.8 и 99.4 м<sup>2</sup>/г для АПС–1 и АПС–2 соответственно. Оценка пористости и функции распределения пор по размерам проведена по методу ВЖН (Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P.) [20]. На дифференциальной кривой распределения пор по размерам для АПС–2 присутствует узкий пик в интервале 2–6 нм, что свидетельствует о наличии мезопор [21] (рисунок 3). Средний диаметр пор равен 5.5 нм, общий объем пор для АПС–2 – 0.14 см<sup>3</sup>/г (таблица). Для АПС–1 общий объем пор очень мал (рисунок 3). Величина удельной поверхности для полисилоксана АПС–2 сопоставима с данными [22], полученными для подобных материалов.

На дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) кривых АПС–1 и АПС–2 (рисунок 4) можно выделить три участка потери массы. Первый участок в интервале температур 50–235 °С соответствует потере массы полисилоксанов 4–5 % от начальной, что характеризует потерю физически адсорбированной воды из пор системы. При этом на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдается эндотермический эффект (рисунок 4). Образование продуктов термического разложения аминопропилполисилоксанов подтверждено данными квадрупольного масс-спектрометра. В качестве примера на рисунке 5 представлены зависимости ионного тока масс-



спектрометра от температуры для АПС–1. Дальнейшее уменьшение массы наблюдается в интервале 235–420 °С и составляет 6–6.6 %. Это отвечает началу разрушения органической составляющей вещества, в первую очередь, отщеплению фрагментов, содержащих аминогруппу. Кроме того, происходит дальнейшее удаление воды из пор аминированных полисилоксанов. Последний участок кривой ТГ при  $T > 415$  °С соответствует окислению органической составляющей до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , а также конденсации остаточных силанольных групп сорбента. Наличие экзотермических эффектов на кривой ДСК при  $T > 235^\circ\text{C}$  связано с деструкцией органических групп вещества [23, 24]. Общая потеря массы АПС–1 и АПС–2 при 800 °С составляет 20.2 и 22.8 % соответственно.

Сорбционная способность аминированных полисилоксанов по отношению к ионам тяжелых металлов при их совместном присутствии изучена из буферного раствора в статических условиях методом ограниченного объема. Выбор буферной среды для проведения сорбционных исследований обусловлен тем, что она действует как дополнительный комплексообразующий агент, предотвращающий гидролиз ионов металлов в водных растворах. Кислотность растворов устанавливали с помощью системы аммиак – уксусная кислота, поскольку ранее проведенные исследования [25, 26] показали, что из аммиачно-ацетатного раствора наблюдается наибольшее извлечение ионов металлов по сравнению с аммиачным и ацетатным растворами.

Сорбционная способность аминированных полисилоксанов по отношению к большинству ионам тяжелых металлов в аммиачно-ацетатном буферном растворе изменяется незначительно при изменении значения кислотности (рисунок 6). Способ синтеза не оказывает значительного влияния на оптимальное значение кислотности сорбции ионов. Наибольшее извлечение исследуемых ионов тяжелых металлов наблюдается при использовании в качестве сорбционного материала АПС–2, что согласуется с данными элементного анализа и величиной удельной поверхности (таблица).

Исследуемые аминированные полисилоксаны являются групповыми сорбентами по отношению к ионам переходных металлов. Однако значения коэффициентов селективности, рассчитанные согласно [27], позволяют сделать следующие выводы. Проведение сорбции на АПС–1 в аммиачно-ацетатном буферном растворе может обеспечить отделение ионов кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) от меди (II), кадмия (II) и свинца (II) во всем изученном диапазоне pH 3.5–8.0. Ряд селективности для АПС–1 выглядит следующим образом:  $\text{Ni} \approx \text{Co} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ . При значениях pH 3.5–7.0

селективность АПС–2 изменяется в ряду:  $\text{Co} \approx \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu}$ , дальнейшее увеличение значения pH приводит к тому, что АПС–2 проявляет большую селективность к ионам цинка (II).

### Заключение

Аминированный полисилоксан (АПС–2), синтезированный золь-гель методом путем модифицирования  $\gamma$ -АПТЭС продукта гидролиза ТЭС, характеризуется большим содержанием функционально-аналитических групп и большей величиной удельной поверхности (3.37 ммоль/г и 99.4 м<sup>2</sup>/г соответственно), по сравнению с аминированным полисилоксаном, полученным в результате совместной поликонденсации ТЭС и  $\gamma$ -АПТЭС. Это обуславливает лучшие сорбционные характеристики АПС–2. Наибольшую селективность в аммиачно-ацетатном растворе в диапазоне pH 3.5–8.0 синтезированные образцы проявляют к ионам никеля (II) и кобальта (II), за исключением АПС–2, который при значениях pH > 7.0 обладает наибольшей селективностью к ионам цинка (II). Термическое разложение материалов протекает в 3 стадии: в интервалах температур 50–235 °С, 235–420 °С >415 °С. Образование продуктов термического разложения аминопропилполисилоксанов подтверждено данными масс-спектрометрического анализа. Общая потеря массы АПС–1 и АПС–2 при 800 °С составляет 20.2 и 22.8 % соответственно.

*НИР выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК от 02 сентября 2009 г. № П1361).*

### Список литературы

1. Øye G., Wilhelm R. Glomm W.R., Vrålstad T., Volden S., Magnusson H., Stöcker M., Sjöblom J. Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol-gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. V. 123–126. P. 17–32.
2. Mackenzie J.D. Sol-Gel Research–Achievements Since 1981 and Prospects for the Future// J. Sol-Gel Sci. Tech. 2003. V. 26. N 1–3. P. 23–27.
3. Pavan F.A., de Magalhães W.F., de Luca M.A., Moro C.C., Costa T.M.H., Benvenutti E.V.. A characterization study of xerogel silicapropylaniline powders // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 311. N 1. P. 54–60.

4. El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. N 14. P. 2861–2886.
5. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с
6. Colilla M., Darder M., Aranda P., Ruis-Hitzky E. Amino-polysiloxane hybrid materials as carbon composite electrodes for potentiometric detection of anions // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. N 35–36. P. 3844–3851.
7. Saada S. M., El-Nahhal I. M., El-Ashgar N. M., Chehimi M. M., Maquet J., Babonneau F. Synthesis, characterization and applications of polysiloxane networks with Immobilized Pyrogallol ligand // Appl. Organometal. Chem. 2005. V. 19. N 6. P. 759–767.
8. El-Nahhal I.M., El-Kurd H.M., Parish R.V. Synthesis of some new polysiloxane ligand systems (glycinate). Part II // Asian J. Chem. 1999. V. 11. N 4. P. 1217–1224.
9. El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., Nassar M.A. Uptake of divalent metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) by polysiloxane-immobilized glycinate ligand system // Anal. Lett. 2000. V. 33. N 15. P. 3373–3395.
10. Ятлук Ю.Г., Еремин Д.В., Неудачина Л.К., Скорик Ю.А. Синтез и сорбционные свойства новых гибридных хелатообразующих сорбентов с функциональными группами  $\beta$ -аланина // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 12. С. 2620–2625.
11. Ятлук Ю.Г., Журавлев Н.А., Корякова О.В., Неудачина Л.К., Скорик Ю.А. Новые гибридные хелатные сорбенты с привитыми  $\beta$ -аминопропионатными группами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия титана или циркония // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 8. С. 1783–1788.
12. El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., El-Ashgar N.M. Uptake of divalent metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) by polysiloxane immobilized monoamine ligand system // Anal. Lett. 2000. V. 33. N 10. P. 2031–2053.
13. El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M. Preconcentration and separation of copper(II) by 3-aminopropylpolysiloxane immobilized ligand system // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2005. V. 34. N 2. P. 165–172.
14. Safa K., Bahadori A., Tofangdarzadeh S., Nasirtabrizi M. Trisyl modification of epoxy- and chloromethyl-polysiloxanes // J. Iran. Chem. Soc. 2008. V. 5. N 1. P. 37–47.
15. Bois L., Bonhommé A., Ribes A., Pais B., Raffin G., Tessier Fr. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 221. N 1–3. P. 221–230.

16. Kovalchuk T., Sfihi H., Kostenko L., Zaitsev V., Fraissard J. Preparation, structure and thermal stability of onium- and amino-functionalized silicas for the use as catalysts supports // J. colloid interface Sci. 2006. V. 302. N 1. P. 214–229.
17. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. On a Theory of the van der Waals adsorption of gases // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. N 7. P. 1723–1732.
18. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
19. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. N 2. P. 309–319.
20. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 73. N 1. P. 373–380.
21. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. Авторы: Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. М.: ФИЗМАЛИТ, 2003. 592 с.
22. Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г., Осипова В.А., Бердюгин Ю.А., Горбунова Е.М., Адамова Л.В., Корякова О.В., Кузнецов М.В. Новые гибридные сорбционные материалы на основе функционализированных полисилоксанов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 3. В печати.
23. Bogatyr'ov V.M., Borysenko M.V. Thermal destruction of polydimethyl-siloxane on a phosphorus-containing silica surface // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 62. N 2. P. 335–344.
24. Добрянская Г.И., Мельник И.В., Зуб Ю.Л., Чуйко А.А., Барчак М., Дабровский А. Влияние соотношения  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  на структурно-адсорбционные характеристики образующихся ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1071–1077.
25. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Багрецова М.А., Скорик Ю.Г. Новые кремнийорганические сорбенты для сорбции катионов металлов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 391–398.
26. Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Баранова Н.В., Пестов А.В., Вшивков А.А., Плеханова А.Ю., Зорина М.В. Синтез и физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 5. С. 800–806.
27. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.

### Подписи к рисункам

Рисунок 1 – ИК-спектры отражения АПС–1 (*a*) и АПС–2 (*б*).

Рисунок 2 – Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К на АПС–1 (*a*) и АПС–2 (*б*).

Рисунок 3 – Дифференциальные кривые распределения диаметра пор по размерам АПС–1 (*a*) и АПС–2 (*б*).

Рисунок 4 – Термоаналитические кривые для полисилоксанов АПС–1 (*a*) и АПС–2 (*б*).

Масса образца: 13.60 мг – АПС–1, 38.30 мг – АПС–2; скорость нагрева 10 °С/мин в атмосфере аргона.

Рисунок 5 – Кривые зависимости ионного тока от температуры. Массовое число: 17 (*a*); 18 (*б*); 28 (*в*); 30 (*г*); 44 (*д*); 46 (*е*).

Рисунок 6 – Зависимость сорбционной способности функционализированных полисилоксанов АПС–1 (*a*) и АПС–2 (*б*) по отношению к ионам тяжелых металлов от значения pH аммиачно-ацетатного буферного раствора: 1 – Co (II), 2 – Zn (II), 3 – Ni (II), 4 – Pb (II), 5 – Cu (II), 6 – Cd (II).  $C_{Me(II)} = 0.1$  ммоль/л.  $T = 20 \pm 2$  °С.  $g = 25.0$  мг.

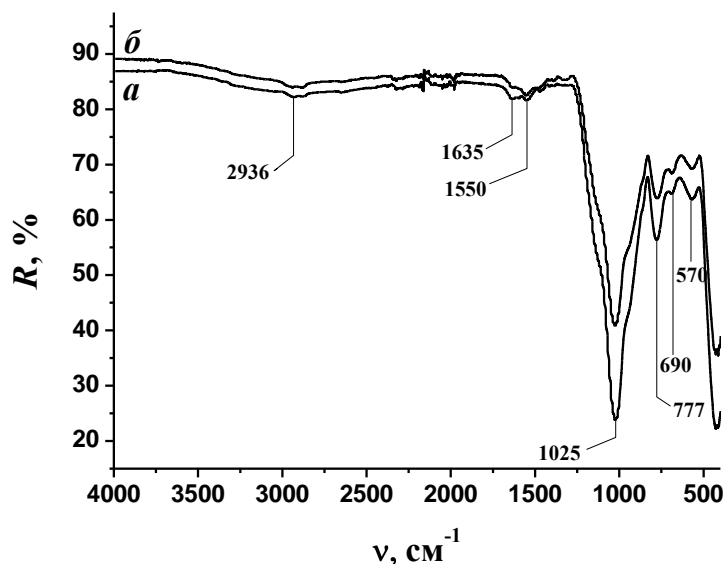


Рисунок 1 к статье Неудачиной и др.

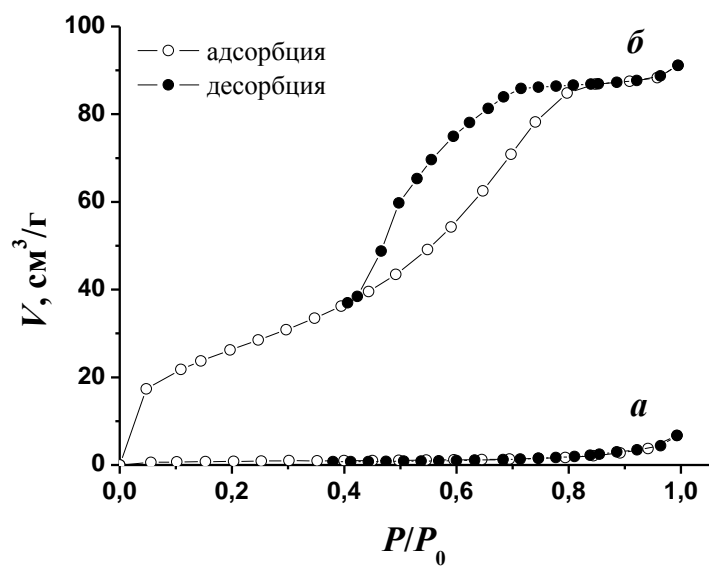


Рисунок 2 к статье Неудачиной и др.

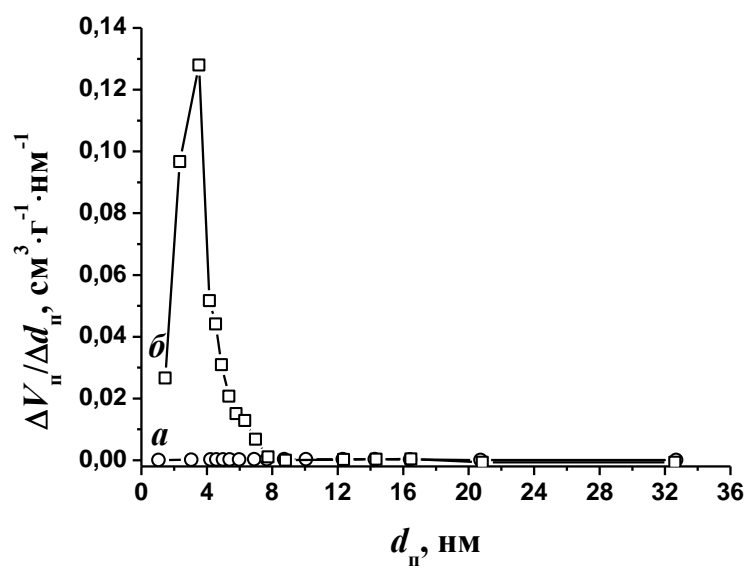
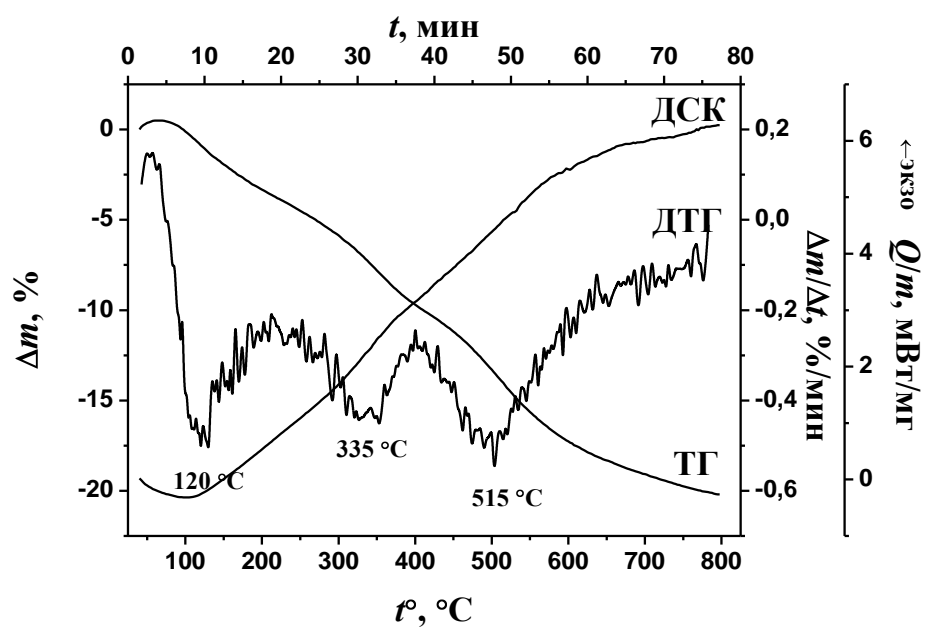
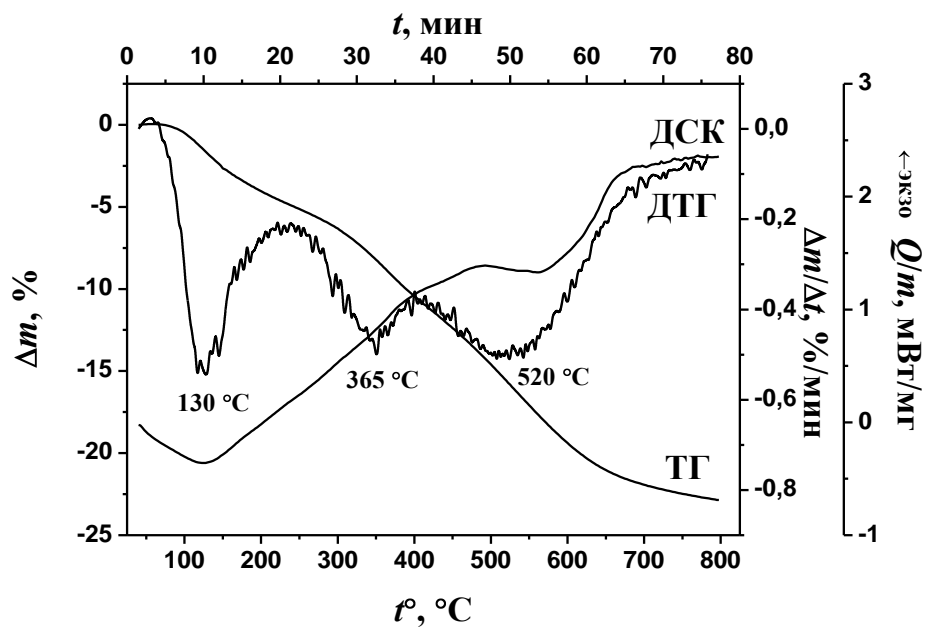


Рисунок 3 к статье Неудачиной и др.



a



б

Рисунок 4 к статье Неудачиной и др.

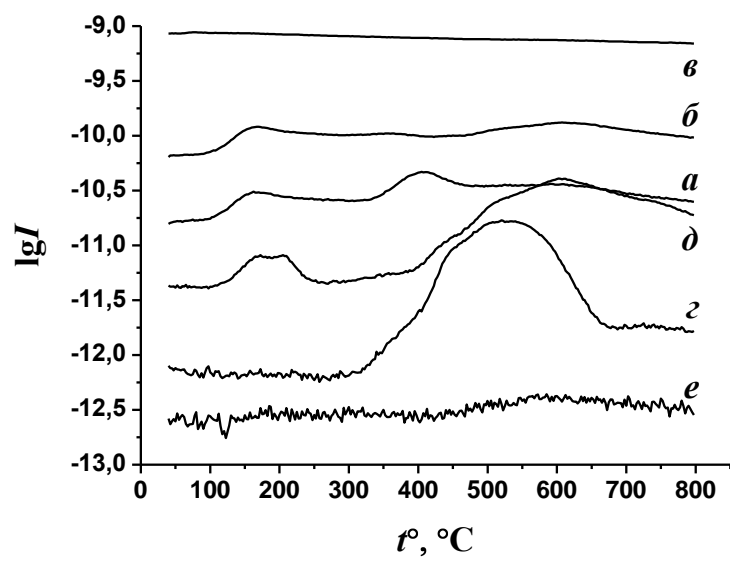


Рисунок 5 к статье Неудачиной и др.



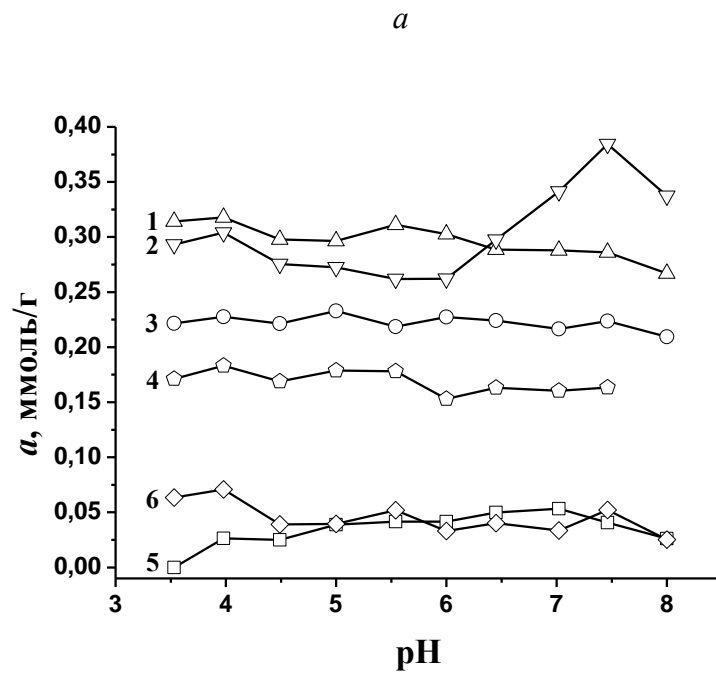
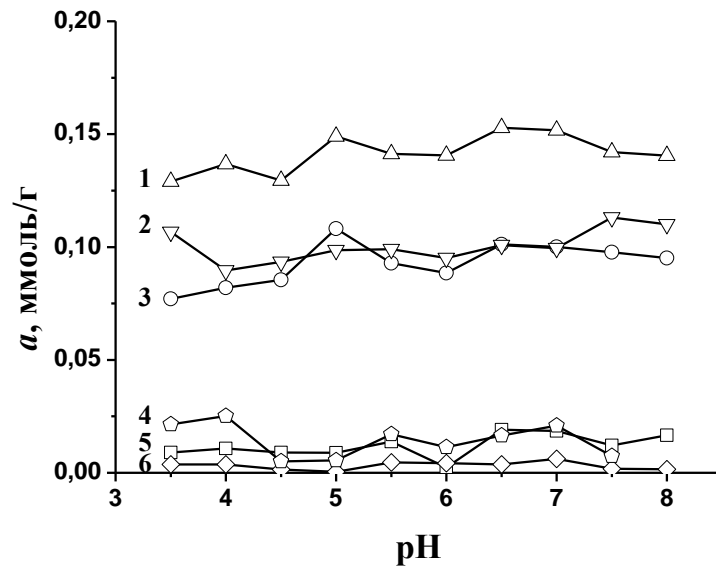


Рисунок 6 к статье Неудачиной и др.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения НИР проведено комплексное изучение физико-химических свойств функционализированных полисилоксанов, синтезированных «золь-гель» методом двумя способами. Согласно первому способу аминированный полисилоксан (АПС–1) был получен реакцией сополиконденсации тетраэтоксисилана и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана в присутствии хлороводородной кислоты как катализатора. Согласно второму способу аминопропилполисилоксан АПС–2 был синтезирован в 2 стадии. На первой стадии осуществлен гидролиз тетраэтоксисилана в присутствии хлороводородной кислоты. Полученный продукт – полисилоксан – модифицировали  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом. Дикарбоксилированные аминопропилполисилоксаны КЭАПС–1 и КЭАПС–2 были получены обработкой акриловой кислотой аминопропилполисилоксанов АПС–1 и АПС–2 соответственно.

Впервые изучены оптимальные условия сорбции ионов меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия и свинца на исследуемых объектах при совместном присутствии перечисленных выше ионов металлов в растворе. Наибольшее значение суммарной сорбируемости ионов металлов наблюдается из аммиачного буферного раствора, затем следует аммиачно-ацетатный и ацетатный. При использовании всех исследуемых буферных систем определены оптимальные интервалы pH сорбции ионов тяжелых металлов. Установлено, что оптимальная область pH сорбции ионов тяжелых металлов из аммиачного буферного раствора смещена в более щелочную область по сравнению с аммиачно-ацетатным буферным раствором, а в ацетатном буферном растворе – в более кислую, что согласуется с литературными данными. В аммиачно-ацетатном буферном растворе для всех исследуемых полисилоксанов наблюдается широкий диапазон кислотности, соответствующий максимальному извлечению ионов тяжелых металлов. Ни способ синтеза, ни дальнейшее карбоксиэтилирование аминированных полисилоксанов не оказывают значительное влияние на оптимальное значение кислотности сорбции ионов металлов. Кинетические свойства сорбентов изучены при совместном присутствии ионов тяжелых металлов. При периодическом перемешивании равновесие устанавливается намного дольше (48 ч), чем при постоянном (30 мин). Интегральные кинетические кривые были обработаны по уравнениям диффузионной и химической кинетики. Установлено, что сорбция идет в смешаннодиффузионном режиме, стадия химического взаимодействия вносит вклад в общую скорость процесса. Впервые построены изотермы сорбции ионов тяжелых металлов при их совместном присутствии из всех исследуемых буферных систем. Сорбция ионов переходных металлов протекает по механизму Ленгмюра.

После однократной и тем более после двукратной регенерации происходит существенное снижение емкости сорбента по всем исследуемым металлам, что, вероятно, связано с вымыванием функциональных групп в процессе десорбции. Это обстоятельство ограничивает возможность многократного использования химически модифицированных полисилоксанов.

На термогравиметрических кривых функционализированных полисилоксанов можно выделить 3 участка. Первый эндотермический пик в интервале температур 50–220 °С характеризует потерю физически сорбированных воды и спирта из пор системы. Пик в интервале 220–415 °С соответствует дальнейшей потере массы от первоначальной из-за дегидроксилирования поверхностных ОН-групп. Широкий пик в интервале температур 350–500 °С обусловлен разрушением органических функциональных групп, связанных с атомами кремния, с образованием таких газообразных продуктов разложения материала, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ . Также в указанном интервале температур происходит дальнейшее дегидроксилирование оставшихся гидроксильных групп.

Селективные свойства сорбентов оценены с помощью коэффициентов селективности  $\beta_{M_1/M_2}$ , на основании которых составлены ряды селективности. Исследуемые в работе полисилоксаны можно использовать для группового извлечения ионов металлов в статических условиях. Порядок коэффициентов распределения ионов металлов между двумя фазами свидетельствует о том, что разделение ионов металлов возможно при использовании динамического варианта концентрирования.

На основании комплексного изучения физико-химических свойств функционализированных полисилоксанов в ходе выполнения III этапа НИР осуществлена разработка рекомендаций для сорбционно-спектроскопического определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

Функционализированный полисилоксан АПС–1 является групповыми по отношению к ионам переходных металлов. Проведение сорбции в аммиачном буферном растворе позволит отделить ионы свинца (II) и меди (II) от остальных ионов тяжелых металлов в интервале pH 5–7. Время достижения в системе «раствор солей металлов (II) – АПС–1» составляет 7200 мин (120 ч), что является неприемлемым для использования данного функционализированного полисилоксана в сорбционно-спектроскопической методике разделения, концентрирования и определения ионов тяжелых металлов. В аммиачно-ацетатном буферном растворе возможно отделение ионов кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) от меди (II), кадмия (II) и свинца (II) в диапазоне pH 3.5–8.0. Однако степень извлечения не превышает 30 %. Для достижения степени извлечения 99 %

необходимо проведение 13 последовательных твердо-фазных экстракций новыми порциями сорбента. По этой причине применение АПС–1 для разработки методики сорбционно-спектроскопического определения ионов тяжелых металлов невозможно. Ацетатный буферный раствор нецелесообразно использовать для извлечения ионов переходных металлов, т.к. степень извлечения не превышает 5 %.

Для КЭАПС–1 из аммиачно-ацетатного буферного раствора наблюдается значительная сорбция всех ионов металлов в первые сутки контакта фаз. В течение 300 мин контакта фаз не наблюдается извлечения ионов кобальта (II). Извлечение ионов свинца (II) и меди (II) в присутствии других ионов необходимо проводить из аммиачного буферного раствора при значении pH 6.5 и времени контакта фаз 10–60 мин. Изменение природы буферного раствора на аммиачно-ацетатный приводит к отделению ионов кобальта (II) от ионов никеля (II), кадмия (II) и цинка (II) при значении pH 6.5 и времени контакта фаз 60–300 мин. Извлечение ионов кобальта (II) КЭАПС–1 при необходимости можно провести из аммиачно-ацетатного буферного раствора (pH 6.5) и времени более 24 ч.

Карбоксиэтилированный полисилоксан КЭАПС–2 в аммиачном растворе можно использовать для группового извлечения ионов тяжелых металлов. В диапазоне pH 4–7 возможно отделение ионов свинца (II) от других ионов металлов, о чем свидетельствуют значения коэффициентов селективности. В аммиачно-ацетатном буферном растворе возможно отделение ионов кобальта (II) и никеля (II) от меди (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II). В интервале pH 7.0–7.5, соответствующем максимальному суммарному значению сорбируемости, ряд селективности, составленный на основании коэффициентов селективности, следующий:  $\text{Co} \sim \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ . При увеличении времени контакта фаз для таких ионов как медь (II), кадмий (II) и цинк (II) сорбируемость уменьшается, а для ионов никеля (II) и кобальта (II) – изменяется незначительно.

Таким образом, исследуемые в настоящей работе функционализированные полисилоксаны можно использовать для группового извлечения ионов тяжелых металлов. В аммиачно-ацетатной системе АПС–1 и АПС–2 проявляют наибольшую селективность к ионам никеля (II) и кобальта (II). Наибольшей селективностью в аммиачном и ацетатном растворах полисилоксаны КЭАПС–1 и КАЭАПС–2 обладают к ионам свинца (II), в аммиачно-ацетатном – к ионам никеля (II) и кобальта (II).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
- 2 Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971
- 3 Тихомирова Т.И., Лукьянова М.В., Фадеева В.И., Кудрявцев Г.В., Шпигун О.А. Концентрирование некоторых ионов переходных металлов на кремнеземе с привитыми группами иминодиуксусной кислоты //Журн.аналит.химии. 1993. Т. 48. № 1. С. 73–77.
- 4 Элефтеров А.И., Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. Одновременное хроматографическое определение щелочных и щелочноземельных металлов. Использование хелатообразующего катионообменника //Журн.аналит.химии. 1996. Т. 51. № 9. С. 964–969.
- 5 Рудометкина Т.Ф., Чертенко Е.П., Иванов В.М., Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В. Сорбционно-фотометрическое определение олова в черных и цветных металлах и сплавах //Журн.аналит.химии. 1985. Т. 40. № 2. С. 292–295.
- 6 Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.И. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими соединениями //Журн.аналит.химии. 1983. Т. 38. № 1. С. 22–32.
- 7 Parish R.V., El-Nahhal I.M., El-Kurd H.M., Baraka R.M. Synthesis of some new polysiloxane ligand systems (iminodiacetate). Part I //Asian J. Chem. 1999. V. 11. N 3. P. 790–799.
- 8 Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов //Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 2. С. 296–301.
- 9 Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Коротовских Е.В., Вшивков А.А. Спектрофотометрическое определение меди в  $\text{La}(\text{Sr})\text{Me}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}$ ) с реагентом N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидином //Зав. лаборатория. 2001. Т. 67. №3. С. 15–17.
- 10 Неудачина Л.К., Осинцева Е.В., Скорик Ю.Г., Вшивков А.А. N-арил-3-аминопропионовые кислоты – селективные реагенты для определения меди в продуктах металлургического производства. //Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 3. С. 271–277.
- 11 Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Рунов В.К. Сорбционно-фотометрическое определение золота после его выделения кремнеземами, химически

---

модифицированными производными тиомочевины. //Зав. лаборатория. 1998. Т. 64. № 6. С. 11–13.

12 Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Аленникова Ю.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение золота с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами. //Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 3. С. 269–272.

13 Лосев В.Н., Аленникова Ю.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение меди в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами. //Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 5. С. 721–725.

14 Khatib I.S., Parish R.V. Insoluble ligands and their applications: I. A comparison of silica-immobilized ligands and functionalized polysiloxanes //J. Organomet. Chem. 1989. V. 369. N 1. P. 9–16.

15 Ятлук Ю.Г., Журавлев Н.А., Корякова О.В., Неудачина Л.К., Скорик Ю.А. Новые гибридные хелатные сорбенты с привитыми  $\beta$ -аминопропионатными группами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия титана или циркония. //Изв. АН. Сер. Химическая. 2005. № 8. С. 1783–1788.

16 El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M., Chehimi M.M. et al. Immobilized-polysiloxane ethyl amino benzoatederivatives. Synthesis, characterizations and applications //React. Funct. Polymers. 2005. V. 63. N 3. P. 199–213.

17 El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M., Chehimi M.M. et al. Metal uptake by porous iminobis(N-2-aminoethylacetamide)-modified polysiloxane ligand system // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 65. N 2–3. P. 299–310.

18 El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., Nassar M.A. Synthesis, characterization and application of immobilized iminodiacetic acid-modified silica //J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. V. 28. N 3. P. 255–265.

19 El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., Nassar M.A. Glicinate ligand system //Anal. Lett. 2000. V. 33. N 15. P. 3373–3395.

20 Im H-J., Yang Y., Allain L.R. Functionalized sol-gels for selective copper (II) separation //Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. N 11. P. 2209–2214.

21 Ятлук Ю.Г., Еремин Д.В., Неудачина Л.К., Скорик Ю.А. Синтез и сорбционные свойства новых гибридных хелатообразующих сорбентов с

---

функциональными группами  $\beta$ -аланина //Изв. АН. Сер. Химическая. 2004. № 12. С. 2620–2625.

22 Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Ятлук Ю.Г. Равновесие сорбции ионов переходных металлов на гибридных хелатных сорбентах на основе смешанных оксидов кремния, алюминия и циркония //Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 64–70.

23 Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А. Кинетика сорбции ионов меди (II) гибридными сорбентами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия, циркония и титана //Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6, Ч. 2. С. 1001–1005.

24 Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А., Засухин А.С. Изотермы сорбции ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) карбоксиэтилированным полититаносилоксаном. //Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6, Ч. 3. С. 1207–1212.

25 Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: АН СССР, 1962. 312 с.

26 Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1978. 96 с.

27 ГОСТ 4517–87. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе. М.: Издательство стандартов, 1988. 32 с.

28 ГОСТ 4919.1–77. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов. М.: Издательство стандартов, 1978. 23 с.

29 ГОСТ 4919.2-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов. М.: Издательство стандартов, 1978. 11 с.

30 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

31 Юхин Ю.М., Белогурова С.И., Мешкова Н.М. и др. Комплексометрическое определение висмута, свинца и олова в сплаве Bi–Pb–Sn //Заводская лаборатория. 1980. Т. 46. № 10. С. 887–888.

32 Пирютко М.М., Корсак Л.Ф. Ускоренное комплексометрическое определение свинца и цинка в хрустальном стекле //Заводская лаборатория. 1981. Т. 47. № 4. С. 24–25.

- 
- 33 Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Химия, 1975. 532 с.
- 34 Rhasi M., Desbrieres J., Tolaimate A. et al. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers //Polymer. 2002. V.43. N 4. P.1267-1270.
- 35 Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases//J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. N 7. P. 1723–1732.
- 36 Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
- 37 Химия привитых поверхностных соединений /Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
- 38 Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solid and liquids. Part I. Solids //J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. N 11. P. 2221–2295.
- 39 Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum //J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. N 9. P. 1361–1403.
- 40 Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 73. N 1. P. 373–380.
- 41 Дубинин М.М., Вишнякова М.М., Жуковская Е.Г. и др. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами. V. Применение различных методов для изучения структуры переходных и макропор активных углей. // Журн.физич.химии. 1960. Т. 34. № 9. С 2019-2029.
- 42 Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г., Осипова В.А., Бердюгин Ю.А., Горбунова Е.М., Адамова Л.В., Корякова О.В., Кузнецов М.В. Новые гибридные сорбционные материалы на основе функционализированных полисилоксанов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. №. 3. В печати.
- 43 Prado A.G.S., Arakaki L.N.H., Airoidi C. Adsorption and separation of cations on chemically modified silica gel synthesized via the sol-gel process. //J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. P. 2206–2209.
- 44 El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., El-Ashgar N.M. Uptake of Divalent Metal Ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) by Polysiloxane Immobilized Monoamine Ligand System //Analyt. Letters. 2000. V. 33. N 10. P. 2031–2053.



- 
- 45 El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M. Preconcentration and separation of copper(II) by 3-aminopropylpolysiloxane immobilized ligand system //J. Sol-Gel Sci. Tech. 2005. V. 34. P. 165–172.
- 46 Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. 368 с.
- 47 Brinker C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure //J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 100. N 1–3. P. 31–50.
- 48 Pavan F.A., Lucho A. M., Goncalves R.S. Anilinepropylsilica xerogel used as a selective Cu (II) adsorbent in aqueous solution //J. Coll. Interf. Sci. 2003. V. 263. N 2. P. 688–691.
- 49 Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
- 50 El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M., Zaggout F.R. Uptake of divalent metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) by polysiloxane immobilized diamine ligand system //Analyt. Letters. 2001. V. 34. N 2. P. 247–266.
- 51 El-Nahhal I.M., El-Shetary B.A., Salib K.A.R. Polysiloxane-immobilized triamine ligand system, synthesis and applications //Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2002. V. 177. P. 741–753.
- 52 Nesterenko P.N., Shpigun O.A. High-performance chelation chromatography of metal ions on sorbents with grafted iminodiacetic acid //Russ. J. Coordin. Chem. (Engl. Transl.). 2002. V. 28. N 10. P. 726–736.
- 53 Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Багрецова М.А., Скорик Ю.Г. Новые кремнийорганические сорбенты для сорбции катионов металлов //Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С.391–398.
- 54 Лакиза Н.В. Равновесие и кинетика процессов разделения и концентрирования ионов переходных металлов карбоксиэтилированными полисилоксанами. Дисс...канд. хим. наук. Екатеринбург, 2007. 121с.
- 55 Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 448 с.
- 56 Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А., Редькина Т.А. Равновесие сорбции ионов переходных металлов полисилоксанами, модифицированными группами  $\beta$ -аминокарбоновых кислот //Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. Краснодар, 2009. С. 192.

---

57 Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

58 Римап В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 376 с.